

Universidade de Lisboa
Faculdade de Ciências
Departamento de Química e Bioquímica



**Estudo de revestimentos híbridos de sol-gel na proteção de
ligas de alumínio para a construção civil**

Wilson Jesus Silva Gouveia

DISSERTAÇÃO

MESTRADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA

2013

Universidade de Lisboa
Faculdade de Ciências
Departamento de Química e Bioquímica



**Estudo de revestimentos híbridos de sol-gel na proteção de
ligas de alumínio para a construção civil**

Wilson Jesus Silva Gouveia

DISSERTAÇÃO

Orientadores: Doutora Maria José Vitoriano Lourenço (FCUL)
Doutora Isabel Rute Filipe Cerveira Nunes Fontinha (LNEC)

MESTRADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA

2013

Agradecimentos

Às orientadoras Maria José Lourenço (FCUL) e Isabel Rute Fontinha (LNEC) pela possibilidade de realizar este trabalho.

Ao engenheiro Nuno Garcia na preparação do ensaio de nevoeiro salino neutro.

À técnica Patrícia Adriano pela aquisição de dados a partir do espectrómetro de emissão ótica de descarga luminiscente.

À técnica Paula Menezes pela obtenção de imagens de microscopia eletrónica de varrimento.

À assistente técnica Idalina Silva pela forma descontraída e humorística com que atualizava as notícias diariamente aos estagiários.

Quero realçar também o bom ambiente de trabalho, o respeito do restante pessoal técnico e os almoços de convívio realizados com presença de todos do núcleo de materiais metálicos.

Resumo

Os revestimentos de conversão com Cr^{6+} para proteção anticorrosiva estão a ser banidos devido à sua elevada toxicidade, apelando a alternativas ecológicas. Neste trabalho desenvolveu-se para a liga de alumínio EN AW-6063 usada na construção civil os seguintes revestimentos de sol-gel: dois inorgânicos de ZrO_2 , um deles com inibidor de cério; três híbridos de mistura de ZrO_2 (6, 20 e 50%) com organo-siloxano; dois híbridos de dupla-camada, ambos com ZrO_2 (primeira camada) e organo-siloxano (segunda camada), um deles com inibidor de cério.

A composição química com a profundidade e a espessura dos revestimentos foram estimadas por meio da espectroscopia de emissão ótica de descarga luminescente (GDOES). O comportamento à corrosão foi avaliado por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e ensaio de nevoeiro salino neutro (NSS), a seguir do qual os revestimentos foram sujeitos ao teste de dobragem para avaliar a sua aderência e observados por microscopia electrónica de varrimento (SEM).

Os revestimentos de dupla-camada preparados correspondem na verdade a misturas. A presença do inibidor de cério levou à redução da espessura dos revestimentos. O inibidor de cério melhorou o desempenho anticorrosivo do revestimento de sol-gel inorgânico mas não a do revestimento híbrido de 'dupla-camada'. Os revestimentos híbridos tiveram melhor desempenho anticorrosivo em relação aos revestimentos inorgânicos devido à redução da permeabilidade às espécies corrosivas proporcionada pelo carácter hidrofóbico do organo-siloxano. No entanto, um excesso de organo-siloxano (94%) piorou a aderência e o desempenho contra a corrosão. Uma menor quantidade (50%) levou a uma maior permeabilidade e menor coesão, piorando ainda mais o desempenho contra a corrosão. O revestimento com melhor aderência e desempenho anticorrosivo foi o revestimento híbrido com 20% de ZrO_2 . O estudo aqui apresentado demonstrou viabilidade económica e é uma alternativa ecológica aos revestimentos de conversão com Cr^{6+} .

Palavras-Chave

Corrosão, ZrO_2 , Revestimentos Híbridos, Impedância Eletroquímica, Nevoeiro Salino

Abstract

The conversion coatings with Cr^{6+} for corrosion protection are being banned due to its high toxicity and so the need for green alternatives. In this work the following sol-gel coatings were applied to aluminum alloy EN AW-6063 used in construction: two inorganic of ZrO_2 , one of which containing cerium inhibitor; three hybrid mixtures of ZrO_2 (6, 20 and 50 %) with organo-siloxane; two double layer hybrid, both with ZrO_2 (first layer) and organo-siloxane (second layer), one of which containing cerium inhibitor.

The chemical composition with depth and thickness of coatings were estimated by means of glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES). The corrosion behavior of was evaluated by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and neutral salt spray test (NSS), following which the coatings were subjected to the bending test to evaluate their adhesion and then observed by scanning electron microscopy.

The double-layer coatings prepared were actually mixtures. The presence of cerium inhibitor led to a reduction of thickness of the coatings. Cerium inhibitor improved the corrosion performance of the inorganic coating but not that of the 'double-layer' hybrid coating. The hybrid coatings showed better corrosion performance towards inorganic coatings due to reduction of permeability to corrosive species promoted by the hydrophobic character of organo-siloxane. However, an excess of organo-siloxane (94%) worsened the adhesion and reduced the corrosion performance whereas the lack of organo-siloxane (50%) led to more permeability and less cohesion, worsening even more the corrosion performance. The coating with better corrosion performance and adhesion was 20% ZrO_2 hybrid coating. This study showed economic viability and is an ecological alternative towards conversion coatings with Cr^{6+} .

Keywords

Corrosion, ZrO_2 , Hybrid Coatings, Eletrochemical Impedance, Salt Spray

Índice

1. Introdução teórica	1
1.1. A liga de alumínio EN AW-6063	1
1.2. O problema da corrosão	2
1.3. Eletroquímica da corrosão do alumínio	2
1.4. Filme protetor natural do alumínio	4
1.5. Principais tipos de corrosão nas ligas de alumínio	5
1.6. Proteção anticorrosiva do alumínio	8
1.7. Revestimentos híbridos de sol-gel	9
1.7.1. Precursores de síntese	12
1.7.2. Inibidores	14
1.8. Técnicas de caracterização	16
1.8.1. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)	16
1.8.2. Espectroscopia de Emissão Ótica de Descarga Luminescente (GDOES) ..	17
1.8.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	17
1.8.4. Nevoeiro Salino Neutro (NSS)	22
1.8.5. Aderência e resistência à fissuração	22
2. Objectivos da Investigação	23
3. Seção Experimental	24
3.1. Limpeza dos provetes de liga de alumínio	24
3.2. Síntese dos revestimentos	25
3.2.1. Material	25
3.2.2. Procedimento	27
3.3. Caracterização	33
3.3.1. Microscopia Eletrónica de Varrimento acoplada à Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia (SEM-EDS)	33
3.3.2. Espectroscopia de Emissão Ótica de Descarga Luminescente (GDOES) ..	33
3.3.3. Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIS)	33

3.3.4. Nevoeiro Salino Neutro (NSS)	35
3.3.5. Aderência e resistência à fissuração	36
4. Resultados e Discussão	37
4.1. Análise morfológica e semi-quantitativa por SEM-EDS	37
4.2. Perfil de profundidade e estimativa de espessura por GDOES	38
4.3. Avaliação do comportamento à corrosão por EIS.....	44
4.4. Avaliação do comportamento à corrosão por NSS	68
4.5. Aderência e resistência à fissuração	79
5. Conclusão	88
6. Perspectivas Futuras	89
7. Bibliografia.....	91
8. Anexos	98

Índice de Figuras

Figura 1. Reações eletroquímicas na interface metal-solução. ²	3
Figura 2. Flocos brancos de $\text{Al}(\text{OH})_3$ originários da corrosão por picada.	4
Figura 3. Corrosão galvânica da liga de alumínio em contato com um metal mais nobre (potencial mais positivo). ¹⁰	5
Figura 4. Tipos de morfologia mais comuns da picada. ¹⁰	6
Figura 5. Esquema da corrosão por picada proposto por Reboul e Canon. ¹⁰	7
Figura 6. Sistema anticorrosivo típico para as ligas de alumínio. ¹⁰⁻¹²	8
Figura 7. Reações típicas do processo de sol-gel. ¹⁷	10
Figura 8. Esquema da técnica de imersão (dip coating). ¹⁹	11
Figura 9. Precursores usados neste trabalho: a) tetrapropóxido de zircônio (TPOZ) b) (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano (GPTMS).	13
Figura 10. Esquema da rede híbrida TPOZ/GPTMS sobre a liga de alumínio. ²³	14
Figura 11. Sistema anticorrosivo em desenvolvimento para as ligas de alumínio. ¹⁰⁻¹²	16
Figura 12. Exemplo de um diagrama de Nyquist. ¹⁰	19
Figura 13. Exemplo de um diagrama de Bode. ¹⁰	19
Figura 14. Exemplo de um circuito elétrico equivalente identificando os processos eletroquímicos no alumínio revestido: coat - revestimento; alumina - camada de óxidos natural Al_2O_3 ; dl (double-layer) - dupla camada elétrica da interface substrato-eletrólito; ct (charge transfer) - transferência de carga; W (Warburg) - difusão de espécies. ³⁴	21
Figura 15. Lixas para o polimento manual dos provetes de liga de alumínio.	24
Figura 16. Sistema para o banho dos provetes.	25
Figura 17. Placas agitadoras para a hidrólise e condensação dos precursores.	26
Figura 18. Revestimento dos provetes realizado por dip-coating.	26
Figura 19. Estufa elétrica para a cura dos revestimentos.	27
Figura 20. Designação dos três tipos de revestimentos preparados: ZrO_2 é o sol-gel derivado do precursor TPOZ, OS (organo-siloxano) é o sol-gel derivado do precursor GPTMS, Ce é o inibidor de nitrato de cério incorporado.	28

Figura 21. Esquema genérico do procedimento para os três tipos de revestimentos 1) Inorgânicos, 2) Híbridos de Mistura e 3) Híbridos de Dupla Camada.....	32
Figura 22. Esquema de provete com duas réplicas em contato com a solução eletrolítica 0,5 M de NaCl.....	34
Figura 23. Sistema de 3 elétrodos para o ensaio de EIS: a) eletrodo saturado de calomelanos imerso na solução 1 M de KNO ₃ ; b) arame de platina (contra-eletródo) e provete com revestimento Z (eletrodo de trabalho) em contato com solução eletrolítica 0,5 M de NaCl.....	35
Figura 24. Instrumento usado para o teste de dobragem dos provetes revestidos.....	36
Figura 25. Micrografias da superfície da liga de alumínio EN AW-6063 após o processo de limpeza e dos revestimentos.	37
Figura 26. Perfil para a liga de alumínio EN AW-6063.	39
Figura 27. Perfis dos revestimentos Z e ZCe sobre a liga de alumínio EN AW-6063. .	39
Figura 28. Perfil do revestimento ZS-6 sobre a liga de alumínio EN AW-6063.	40
Figura 29. Perfil do revestimento ZS-20 sobre a liga de alumínio EN AW-6063.	41
Figura 30. Perfil do revestimento ZS-50 sobre a liga de alumínio EN AW-6063.	41
Figura 31. Perfil do revestimento Z-S sobre a liga de alumínio EN AW-6063.	43
Figura 32. Perfil do revestimento ZCe-S sobre a liga de alumínio EN AW-6063.	43
Figura 33. Circuitos elétricos usados para o ajuste dos dados experimentais para a liga de alumínio EN AW-6063.	44
Figura 34. Circuitos elétricos usados para o ajuste dos dados experimentais para os vários revestimentos.	45
Figura 35. Diagramas de Bode do módulo de impedância e do ângulo de fase para a liga de alumínio EN AW-6063 em solução de NaCl 0,5 M durante 7 dias.....	48
Figura 36. Diagramas de Bode do módulo de impedância e do ângulo de fase do revestimento Z em solução de NaCl 0,5 M durante 28 dias.	49
Figura 37. Diagramas de Bode do módulo de impedância e do ângulo de fase do revestimento ZCe em solução de NaCl 0,5 M durante 28 dias.	50
Figura 38. Diagramas de Bode do módulo de impedância e do ângulo de fase do revestimento ZS-6 em solução de NaCl 0,5 M durante 28 dias.	51
Figura 39. Diagramas de Bode do módulo de impedância e do ângulo de fase do revestimento ZS-20 em solução de NaCl 0,5 M durante 28 dias.	52

Figura 40. Diagramas de Bode do módulo de impedância e do ângulo de fase do revestimento ZS-50 em solução de NaCl 0,5 M durante 28 dias.	53
Figura 41. Diagramas de Bode do módulo de impedância e do ângulo de fase do revestimento Z-S em solução de NaCl 0,5 M durante 28 dias.	54
Figura 42. Diagramas de Bode do módulo de impedância e do ângulo de fase do revestimento ZCe-S em solução de NaCl 0,5 M durante 28 dias.	55
Figura 43. Evolução do módulo da impedância total, $ Z _{total}$, para a liga de alumínio EN AW-6063 e para os revestimentos preparados.	59
Figura 44. Evolução da pseudo-capacidade do sol-gel, QSG, para os vários revestimentos.	61
Figura 45. Evolução da pseudo-capacidade da camada de óxidos, QOX, para a liga de alumínio EN AW-6063 e para os vários revestimentos.	63
Figura 46. Evolução da resistência do sol-gel, RSG, para os vários revestimentos.	64
Figura 47. Evolução da resistência do sol-gel, ROX, para a liga de alumínio EN AW-6063e para os vários revestimentos.	65
Figura 48. Imagens SEM e espectro EDS do revestimento ZS-20 após 28 dias de imersão em solução de NaCl 0,5 M.	67
Figura 49. Imagem SEM e espectros EDS do revestimento ZCe-S após 28 dias de imersão em solução de NaCl 0,5 M.	68
Figura 50. Imagens dos provetes após 14 e 42 dias de ensaio em nevoeiro salino neutro.	72
Figura 51. Micrografias MO da liga de alumínio e dos revestimentos após 1000 h de ensaio de NSS.	75
Figura 52. Micrografia SEM do revestimento ZCe após 1000 h de NSS.	76
Figura 53. Micrografia SEM e espectros EDS do revestimento ZS-6 após 1000 h de NSS.	76
Figura 54. Micrografia SEM e espectros EDS do revestimento ZS-50 após 1000 h de NSS.	77
Figura 55. Micrografia SEM e espectros EDS do revestimento Z-S após 1000 h de NSS.	77
Figura 56. Micrografia SEM e espectros EDS do revestimento ZCe-S após 1000 h de NSS.	78

Figura 57. Imagens SEM na zona de dobragem dos diferentes revestimentos após o ensaio de NSS.....	81
Figura 58. Imagem SEM e espectros EDS de uma zona delaminada do revestimento ZCe dobrado após o ensaio de NSS	82
Figura 59. Imagem SEM e espectros EDS de uma zona delaminada do revestimento ZS-6 dobrado após o ensaio de NSS.....	83
Figura 60. Imagem SEM e espectros EDS de uma zona do revestimento ZS-20 dobrado após o ensaio de NSS.....	84
Figura 61. Imagem SEM e espectros EDS da elevada fragmentação do revestimento ZS-n50 dobrado após o ensaio de NSS.....	85
Figura 62. Imagem SEM e espectros EDS de uma zona delaminada do revestimento Z-S dobrado após o ensaio de NSS.....	86
Figura 63. Imagem SEM e espectros EDS de uma zona delaminada do revestimento ZCe-S dobrado após o ensaio de NSS.....	87
Figura 64. Propostas de revestimentos híbridos para a proteção à corrosão.	90
Figura 65. Diagramas de Bode $ Z $ vs ω (dia 7) do revestimento Z, réplicas a e d.	106
Figura 66. Diagramas de Bode θ vs ω (dia 7) para o revestimento Z, réplicas a e d.	107
Figura 67. Diagramas de Bode $ Z $ vs ω (dias 0 e 21) para o revestimento Z-S, réplica c.	108
Figura 68. Diagramas de Bode θ vs ω (dias 0 e 21) para o revestimento Z-S, réplica c.	109

Índice de Tabelas

Tabela 1. Composição química da liga EN AW-6063. ¹	1
Tabela 2. Potenciais de eletrodo para as ligas de alumínio e alguns metais*. ¹⁰	6
Tabela 3. Resumo da composição molar e conteúdo dos revestimentos de sol-gel....	31
Tabela 4. Composição elementar da superfície da liga de alumínio EN AW-6063 por EDS.....	37
Tabela 5. Composição elementar da superfície do revestimento ZCe por EDS.	37
Tabela 6. Espessura dos revestimentos sobre a liga de alumínio EN AW-6063.....	38
Tabela 7. Registo das inspeções visuais da superfície dos provetes expostos ao nevoeiro salino durante 1000 h.....	71
Tabela 8. Composição elementar por EDS do revestimento ZCe após 1000 h de NSS..	76
Tabela 9. Comparação de resultados dos ensaios de EIS e NSS para um mesmo revestimento sobre a liga de alumínio polida por dois métodos diferentes.	79
Tabela 10. Valores experimentais de $ Z _{total}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) para o limite de frequência 0,01 Hz do ensaio de EIS.....	99
Tabela 11. Valores de QSG ($\text{S} \cdot \text{s}^n/\text{cm}^2$) do ajuste dos dados experimentais do ensaio de EIS.	100
Tabela 12. Valores de QOX ($\text{S} \cdot \text{s}^n/\text{cm}^2$) do ajuste dos dados experimentais do ensaio de EIS.	101
Tabela 13. Valores de RSG ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) do ajuste dos dados experimentais do ensaio de EIS.	102
Tabela 14. Valores de ROX ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) do ajuste dos dados experimentais do ensaio de EIS.	103
Tabela 15. Erros dos ajustes dos dados experimentais do ensaio de EIS aplicando os circuitos elétricos das figuras 33 e 34.....	104
Tabela 16. Exemplos de comparação dos resultados obtidos aplicando circuitos elétricos sem e com o elemento Warburg.	105
Tabela 17. Registo dos parâmetros físico-químicos das soluções medidos no ensaio de NSS.....	110
Tabela 18. Estimativa do custo do trabalho experimental.	111
Tabela 19. Estimativa do custo do consumo de água destilada para o ensaio de NSS com base no consumo de água distribuída pela EPAL.	112
Tabela 20. Especificações técnicas da câmara de NSS.	112
Tabela 21. Estimativa do custo do consumo energético da câmara de NSS com base na potência contratada tabelada pela ERSE.....	112

1. Introdução

1.1. A liga de alumínio EN AW-6063

O alumínio e as suas ligas começaram a ter utilidade significativa como materiais de construção após a segunda guerra mundial. As vantagens incluem a grande resistência à corrosão em vários ambientes, baixo custo, fácil fabricação e extrusão e ainda a possibilidade de proporcionar diferentes efeitos decorativos. A liga de alumínio usada neste trabalho foi a liga EN AW-6063 pertencente à série 6000, uma série que possui boa resistência à corrosão atmosférica, boas propriedades mecânicas, boa aptidão para soldadura, laminação, forjamento, extrusão e moldagem a frio e tem uma aparência superficial atrativa após polimento e anodização. Por isso, atendendo também ao seu baixo custo, existe um interesse industrial considerável nas ligas da série 6000.^{1,2} Na sua composição química, os elementos de liga em maior % são o magnésio e silício (tabela 1).¹

Tabela 1. Composição química da liga EN AW-6063.¹

Elemento	%
Cu	0,0 - 0,10
Cr	0,0 - 0,10
Fe	0,0 - 0,35
Mg	0,45 - 0,90
Mn	0,0 - 0,10
Si	0,20 - 0,60
Ti	0,0 - 0,10
Zn	0,0 - 0,10
Al	balanço

As aplicações da liga de alumínio EN AW-6063 na construção civil baseiam-se em portas, janelas, escadas, corrimões, coberturas, estruturas e outros equipamentos de edifícios, sendo também aplicadas em sistemas de irrigação e de proteção solar.^{1, 3-6}

1.2. O problema da corrosão

Por definição, a corrosão é a deterioração do material e das suas propriedades por reação química ou eletroquímica com o meio ambiente.⁷ A corrosão tem grande impacto nos domínios da economia, segurança e conservação. O fator económico tem sido atualmente um motivo de intensa investigação sobre os problemas da corrosão em tubagens, tanques, componentes metálicos em máquinas, caldeiras, contentores metálicos para produtos químicos tóxicos, lâminas de turbinas, rotores, componentes de avião, mecanismos de direção automóvel, navios, pontes, estruturas marinhas, etc. A perda de material pela corrosão é uma perda de recurso que representa também a perda de outros recursos como a energia, água e esforço humano requerido para a produção desse material. Nos E.U.A., estudos sustentados pela indústria e governo sobre o custo da corrosão apontam para 3,1 % do produto interno bruto (PIB). No entanto, foi estimado que 25 - 30 % desta perda de PIB podia ser evitada se a tecnologia anti-corrosiva fosse efetivamente aplicada. Em outros países como a Austrália, Reino Unido e Japão o custo da corrosão foi estimado em 3 - 4 % do produto nacional bruto. As perdas económicas podem ser diretas e indiretas. Nas perdas diretas destacam-se a substituição direta de equipamentos, componentes e estruturas corroídas, a manutenção dos mesmos para prevenir e controlar a velocidade de corrosão, pinturas, aplicação de revestimentos protetores, proteção catódica, testes de rotina e instrumentos de monitorização. Exemplos de perdas indiretas incluem: encerramento de unidades de produção, contaminação (um fluido ao ser transportado, armazenado, processado ou embalado pode assimilar sais metálicos originários da corrosão), perda de produto, perda de eficiência, danos ambientais e sobredimensionamento (uma vez conhecido o efeito corrosivo aumenta-se a espessura por exemplo de certos reatores, caldeiras, condensadores para proteção anti-corrosiva). A corrosão pode degradar a qualidade das estruturas e equipamentos de tal modo que compromete a segurança das pessoas, provocando até lesões e perda de vidas.^{8,9}

1.3. Eletroquímica da corrosão do alumínio

A corrosão de um metal quando em contato com um meio aquoso é o resultado de reações de oxidação-redução simultâneas e à mesma velocidade. A oxidação dá-se nas regiões anódicas da superfície metálica: os átomos metálicos são oxidados e formam-se iões metálicos M^{n+} sendo libertados para a fase aquosa (figura 1a); a corrente de oxidação anódica resultante (i_a) flui do metal para a solução. As reduções dão-se nas

regiões catódicas da superfície metálica: as espécies da solução, íões ou moléculas, são reduzidas e transformadas noutras espécies (figura 1b); a corrente catódica resultante (i_c) flui da solução para o metal. Os eletrões que interatuam na interface metal-solução não entram na solução.²

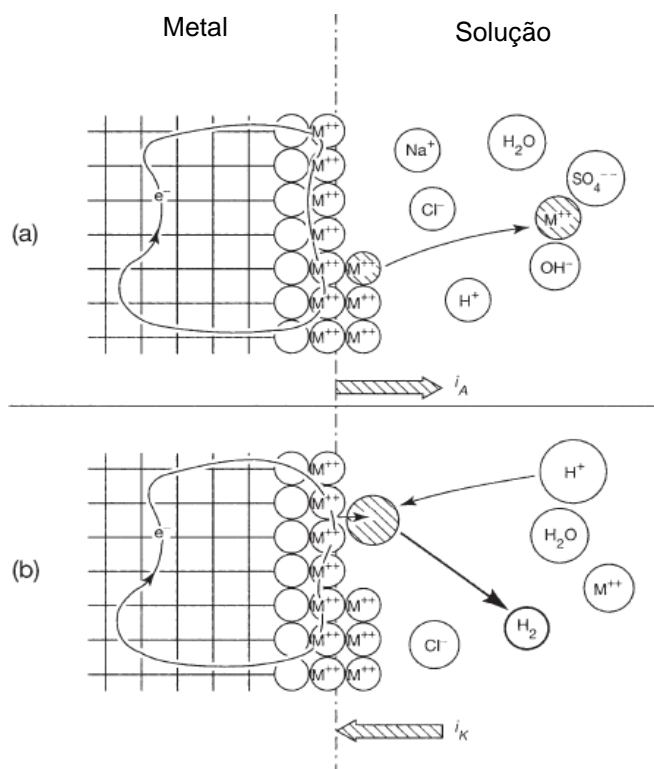
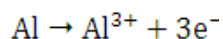
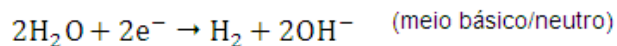
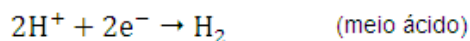


Figura 1. Reações eletroquímicas na interface metal-solução.²

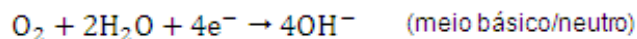
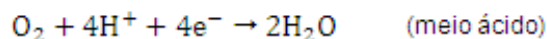
De um modo simples, o alumínio em contato com a água sofre oxidação² de acordo com a equação:



Dependendo do pH do meio aquoso, esta reação ocorre simultaneamente com várias reações catódicas possíveis que incluem a libertação de hidrogénio:



e a redução do oxigénio dissolvido na água ²:



Como consequência, dá-se a formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ que consiste num sal insolúvel em água com aspeto de flocos brancos gelatinosos, originado tipicamente pela corrosão por picada² (figura 2):

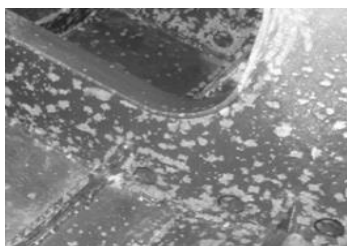
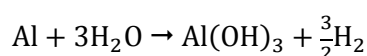


Figura 2. Flocos brancos de $\text{Al}(\text{OH})_3$ originários da corrosão por picada.

1.4. Filme protetor natural do alumínio

Os metais e ligas quando em contato com um meio aquoso, orgânico ou ar originam-se um filme protetor de forma natural e imediata, ou seja, ocorre uma passivação nas suas superfícies. A superfície do alumínio e as suas ligas estão sujeitos a este fenómeno quando em contato com a água ou ambientes húmidos com um pH entre 4 e 9. Gera-se um filme protetor e fino de cerca 1 - 4 nm constituído por óxidos e hidróxidos de alumínio capaz de diminuir a velocidade da corrosão. Inicialmente o oxigénio ataca em a superfície do alumínio e forma-se uma camada de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (boehmite) que cresce rapidamente. Estando exposta à humidade do ar, esta camada é coberta por oxihidróxido de alumínio ($\gamma\text{-AlOOH}$) e subsquentemente por óxidos de alumínio hidratados e hidróxidos de alumínio. Como resultado, forma-se uma estrutura de dupla camada: a camada interna é pouco hidratada e é composta essencialmente por $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e uma pequena quantidade de AlOOH , sendo contínua e resistente à corrosão; a

camada externa é mais hidratada e por isso é composta maioritariamente por AlOOH e $\text{Al}(\text{OH})_3$, revelando, contudo, existência de porosidade e uma coesão e resistência à corrosão débeis. A solubilidade desta dupla camada passiva é mínima para o intervalo de pH 4 - 9 a 25 °C. É neste intervalo de pH que o alumínio e as suas ligas tendem a sofrer corrosão localizada em vez de corrosão uniforme.^{2, 7, 10}

1.5. Principais tipos de corrosão nas ligas de alumínio

Em meio neutro, as ligas de alumínio sofrem principalmente corrosão localizada: do tipo galvânica e por picada.

A corrosão galvânica ocorre quando um metal menos nobre (cujo potencial é mais eletronegativo (ânodo)) e outro mais nobre (cujo potencial é mais positivo (cátodo)) entram em contato direto num líquido condutor (figura 3).¹⁰



Figura 3. Corrosão galvânica da liga de alumínio em contato com um metal mais nobre (potencial mais positivo).¹⁰

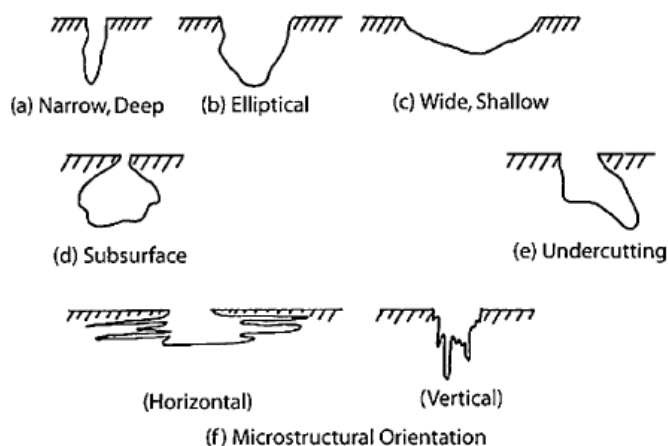
A corrosão galvânica é altamente localizada e limitada à zona de contato. O alumínio e ligas de alumínio são a região anódica em relação à maioria dos metais à exceção do magnésio e do zinco (tabela 2, página seguinte).¹⁰ A experiência mostra que a corrosão galvânica ocorre se houver uma diferença de pelo menos 100 mV entre os dois metais em contato. O contato deve ser um líquido aquoso para assegurar a condução iônica. Ácido nítrico concentrado, flúor líquido e amoníaco líquido são exemplos de outros meios onde pode ocorrer corrosão galvânica. Também o próprio metal ou liga pode ter um microestrutura contendo uma solução sólida com diferentes fases ou precipitados com diferentes potenciais que criam células galvânicas locais. Nas ligas de alumínio ocorre corrosão galvânica entre as séries 1000 e 2000 assim como entre a liga 7072 e a série 3000.¹⁰

Tabela 2. Potenciais de elétron para as ligas de alumínio e alguns metais*.¹⁰

Metais e ligas	Potencial (V)
Níquel	- 0,07
Aço inoxidável (série 300)	- 0,09
Cobre	- 0,20
Alumínio (ligas)	- 0,64 a - 0,96
Zinco	- 1,10
Magnésio	- 1,73

* Medido em solução aquosa (1 litro = 53 g de NaCl e 3 g de H₂O₂) a 25 °C versus 0,1 M eletrodo de referência calomelanos.

A corrosão por picada é um dos mais graves tipos de corrosão localizada. É iniciada devido a existência de defeitos do filme de óxidos protetor, sendo caracterizada pela formação de cavidades irregulares na superfície do metal (figura 4). O alumínio é suscetível à corrosão por picada quando em contato permanente ou intermitente com um meio com pH próximo do neutro abrangendo diversos ambientes naturais como água doce, água da chuva, água marinha e humidade.¹⁰

**Figura 4.** Tipos de morfologia mais comuns da picada.¹⁰

O seu mecanismo, por ser complexo, não está totalmente compreendido e tem sido objeto de estudos e publicações ao longo de 80 anos. Entretanto, por consenso gerado, o mecanismo da corrosão por picada baseia-se essencialmente em dois estágios:

iniciação e propagação. Reboul e Canon propuseram um mecanismo de 10 etapas para a iniciação e propagação da corrosão por picada no alumínio na presença de íons cloreto como ilustrado (figura 5).¹⁰ De um modo sucinto:

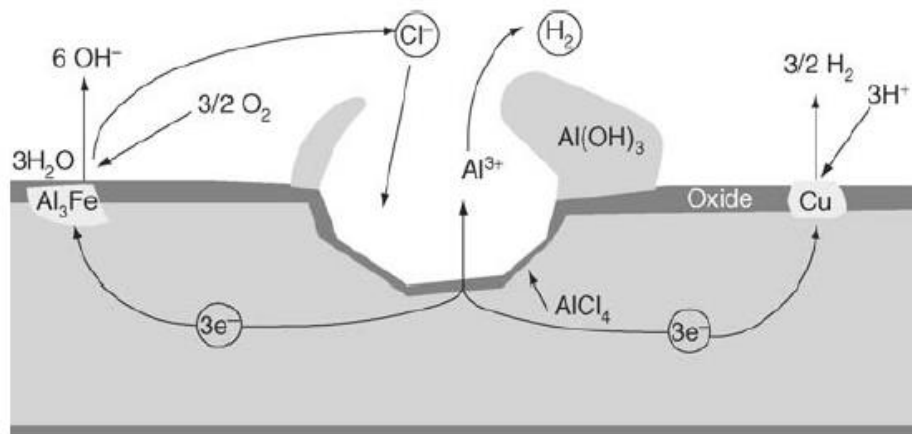


Figura 5. Esquema da corrosão por picada proposto por Reboul e Canon.¹⁰

1. adsorção de íons Cl^- nos defeitos do filme de óxidos
2. redução lenta do oxigénio na zona catódica
3. rutura dielétrica nos defeitos do filme de óxidos
4. oxidação rápida do alumínio (substrato), produzindo cloreto solúvel e complexos de oxicloretos por baixo dos defeitos
5. dissolução dos complexos de cloreto e repassivação das picadas
6. excepcionalmente e por razões diferentes, algumas micropicadas propagam-se uma vez estabilizada a camada de cloretos/oxicloretos
7. hidrólise dos cloretos/oxicloretos solúveis, acidificando a solução no interior das picadas para $\text{pH} = 3$
8. dissolução do hidróxido no interior das picadas e precipitação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ no exterior das picadas originando uma acumulação de produtos de corrosão em forma de cone na abertura das picadas
9. propagação da corrosão no interior das picadas devido ao ácido clorídrico
10. repassivação e término das picadas quando a razão corrente da picada/raio da picada decresce até 10^{-2} A/cm . O filme cloretos/oxicloretos é dissolvido e substituído por um filme de óxidos passivo. A composição da solução no interior das picadas tende para a composição do eletrólito.

Embora não descritos aqui, também podem ocorrer nas ligas de alumínio outros tipos de corrosão: uniforme, sob tensão, linha de água, por esfoliação, intercrystalina, intersticial/filiforme, por cavitação, erosão/abrasão e microbiológica.^{2, 10}

1.6. Proteção anticorrosiva do alumínio

Geralmente, os sistemas anticorrosivos em ligas de alumínio consistem em três camadas (figura 6): revestimento de conversão, revestimento intermédio (primário) e revestimento de topo (*top coating*).¹⁰⁻¹² Concretamente na arquitectura, é aplicado um revestimento de conversão sobre a liga seguido de deposição de tintas em pó por via electrostática (lacagem). Até agora os sistemas anticorrosivos contendo a conversão com Cr^{6+} (em inglês, *Chromate Conversion Coatings*) são a proteção contra a corrosão mais eficiente até hoje para os metais comuns como o alumínio, magnésio, zinco e também para o aço. Apresentam vantagens como boa aderência à pintura, baixo custo, processo de aplicação simples e rápido por imersão, *spray* ou rolamento, excelente resistência à corrosão e capacidade de auto-reparação.

Topo
Primário
Conversão
Liga Alumínio

Figura 6. Sistema anticorrosivo típico para as ligas de alumínio.¹⁰⁻¹²

No entanto, revestimentos deste tipo apresentam grande toxicidade e são nocivos à saúde humana e ambiental de tal forma que a Comissão Europeia proíbe o uso destes revestimentos em todos os setores industriais. Já a Agência de Protecção Ambiental norte-americana introduz o Cr^{6+} no Grupo A, conhecido como carcinógeno humano por inalação devido à exposição. A Agência Internacional para a Pesquisa do Cancro determina que o Cr^{6+} é carcinógeno para os humanos. A Organização Mundial da Saúde também determina que o Cr^{6+} é carcinógeno para os humanos. Além das consequências para a saúde humana e ambiental, os tratamentos de efluentes contendo Cr^{6+} regidos por regulamentos estritos são dispendiosos.^{7, 13}

A iniciativa para substituição dos revestimentos de conversão com Cr^{6+} começou no final da década de 1970. Algumas alternativas mais recentes incluem deposição de filmes à base de silício por plasma a baixa temperatura, revestimentos de sol-gel e revestimentos de cerâmica podendo ser incluídos inibidores inorgânicos ou orgânicos.¹⁰ Ultimamente, os revestimentos de sol-gel com componentes inorgânico e orgânico – revestimentos híbridos de sol-gel – surgem como uma opção ecológica potencial à substituição dos revestimentos de conversão com Cr^{6+} .¹⁴ As principais vantagens ao recorrer aos revestimentos de sol-gel são: processamento simples com controlo da composição e microestrutura sendo possível aplicar em formas complexas; processamento económico e ecológico uma vez que é possível usar temperaturas baixas, podendo até ser à temperatura ambiente e sem introdução de impurezas no produto final.^{14, 15}

1.7. Revestimentos híbridos de sol-gel

O processo sol-gel consiste na transformação progressiva de precursores líquidos num sol dando origem a uma rede tridimensional geralmente seca (gel).¹⁶

O processo sol-gel é composto por quatro estágios¹⁵:

1. hidrólise de precursores
2. condensação e polimerização
3. crescimento de partículas
4. gelificação (aglomeração e formação de uma rede tridimensional continua no meio líquido resultando num espessamento)

As reações típicas do processo sol-gel (figura 7) baseiam-se em¹⁷:

- a) hidrólise dos grupos alcóxidos ($-\text{OR}$) originando grupos hidroxilos ($-\text{OH}$)
- b1) condensação de um grupo ($-\text{OH}$) com um grupo ($-\text{OR}$) originando ligações M-O-M e álcool e/ou
- b2) condensação de dois grupos ($-\text{OH}$) originando ligações M-O-M e água.

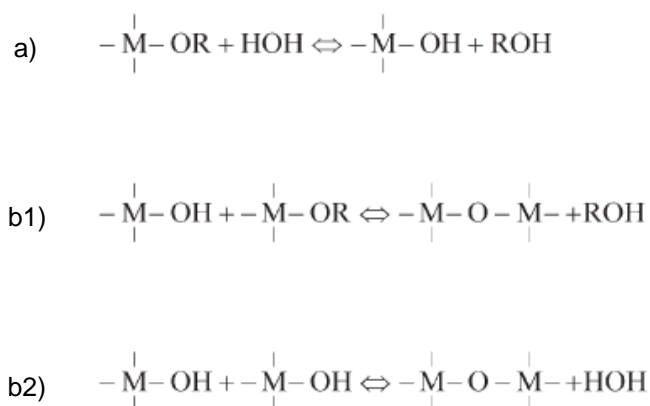


Figura 7. Reações típicas do processo de sol-gel.¹⁷

Para o *design* e controlo das propriedades dos revestimentos é necessário considerar as condições reacionais como: pH, temperatura de síntese, razão molar entre precursores, razão molar entre precursores e água, tipo de solvente, cinética de hidrólise e condensação, tempo de envelhecimento dos sóis e tempo e temperatura de secagem.¹⁵

As etapas de hidrólise e condensação podem ocorrer com recurso a catálise. A catálise básica leva à formação de redes altamente ramificadas. A catálise ácida leva à formação de redes lineares ou aleatoriamente ramificadas.¹⁷

A etapa de envelhecimento dos sóis é importante para a gelificação e a densificação do gel, ou seja, a ligação cruzada entre as moléculas poliméricas. Sóis envelhecidos levam a estruturas mais porosas durante a etapa de secagem devido à formação de um gel mais forte e mais resistente ao colapso por forças capilares.¹⁷

Relativamente à deposição da solução sol-gel em substratos, usam-se os métodos de imersão, pulverização, centrifugação e mais recentemente a eletrodeposição. O método de imersão (em inglês, *dip coating*) é o mais antigo e usado quer no sector de pesquisa e desenvolvimento quer no sector da produção. Possui como vantagens a facilidade de utilização, boa relação custo/eficiência, grande qualidade do revestimento e flexibilidade (reveste substratos com grandes áreas e formatos complexos). O método de imersão (figura 8) consiste basicamente em ^{18, 19}:

- imersão do substrato para o interior da solução sol-gel
- permanência durante um tempo estabelecido
- emersão a uma velocidade constante com temperatura e atmosfera controlada

- evaporação dos solventes (essencialmente álcoois e água) levando à concentração, agregação e gelificação das espécies não voláteis (etapa de secagem).

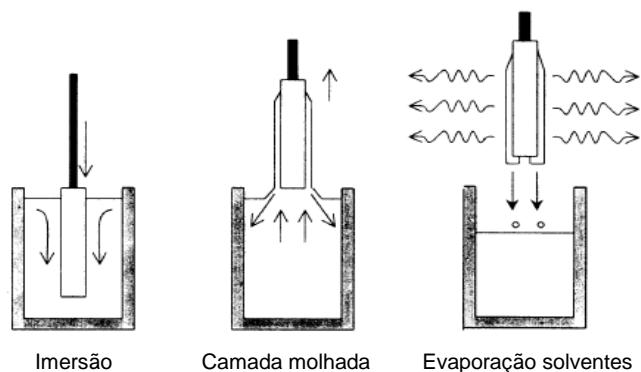


Figura 8. Esquema da técnica de imersão (dip coating).¹⁹

A espessura do filme no substrato depende essencialmente da viscosidade da solução, da velocidade de imersão e da natureza das espécies não voláteis.

Outro método de deposição que mostra ser promissor é a eletrodeposição devido ao melhor controlo das condições como: pH, concentração dos sais, voltagem de deposição e tempo, conferindo aos revestimentos híbridos uma espessura relativamente homogênea e sem defeitos em comparação com os métodos de imersão e centrifugação. Para revestir geometrias mais complexas a eletrodeposição também é apontada como a melhor alternativa em relação aos métodos de imersão e de centrifugação que são mais adequados a geometrias planas.^{14, 17}

Na etapa de secagem, a evaporação dos solventes causa uma contração dos revestimentos e uma temperatura excessiva pode causar fissuração e outros defeitos resultando numa menor resistência à corrosão. Os revestimentos sol-gel durante a secagem são sensíveis às condições ambientais como a humidade relativa, temperatura e fluxo de ar. Quando o híbrido de sol-gel é aplicado sobre o substrato formam-se ligações van der Waals entre a superfície metálica e os filmes híbridos e depois são transformados em ligações covalentes estáveis durante a etapa de secagem dos filmes híbridos. Uma nova abordagem no que concerne à secagem consiste na radiação UV à temperatura ambiente permitindo propriedades anticorrosivas cerca 2,5 vezes superiores aos filmes secos a 300 °C.^{14, 18}

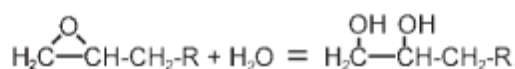
1.7.1. Precursores de síntese

Os revestimentos híbridos de sol-gel geralmente são preparados a partir de alcóxidos metálicos $M(OR)_4$ ($M = Al, Si, Ti$ ou Zr) que são geradores do componente inorgânico e a partir de alcóxidos orgânicos de silício $R'-Si(OR)_3$ funcionalizados ($R' =$ grupo epóxido, metacrílico, acrílico, alilo, alquilo, fenilo, amino, piridino ou vinilo) geradores do componente orgânico (que se trata na verdade de um híbrido pois contém silício e grupos orgânicos).^{14, 17}

A função dos componentes inorgânicos é o aumento da durabilidade e da aderência ao metal através de ligações covalentes. Os óxidos inorgânicos resultantes do processo sol-gel como o Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 e ZrO_2 têm todos grande estabilidade química. Os aspetos característicos desses óxidos inorgânicos que levam à sua síntese são: o Al_2O_3 pela sua condutividade elétrica muito baixa, o SiO_2 pela sua grande resistência térmica consegue proteger o substrato de ambientes ácidos e oxidantes a várias temperaturas, o TiO_2 pela sua excelente estabilidade química, estabilidade térmica e baixa condutividade elétrica e o ZrO_2 pela sua elevada dureza e pelo seu grande coeficiente de expansão elevado reduz a formação de fissuras durante a etapa de secagem.¹⁵

A presença de componentes orgânicos nos sóis têm como função formar revestimentos mais densos e hidrofóbicos, mais flexíveis e reduzir a sua porosidade e probabilidade de fragmentação durante a etapa de secagem – problemas típicos de revestimentos de sol-gel puramente inorgânicos. Além disso, a secagem de revestimentos de sol-gel inorgânicos executa-se a elevadas temperaturas (por exemplo, 600 °C) para obtenção de uma boa homogeneização. A introdução de componentes orgânicos para formar um revestimento de sol-gel híbrido permite reduzir drasticamente a temperatura de secagem (podendo atingir a temperatura ambiente), reduzindo portanto o consumo energético.¹⁴ Outra vantagem dos componentes orgânicos é a melhoria da compatibilidade com revestimentos orgânicos posteriores.¹⁷

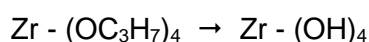
Um alcóxido orgânico de silício que contenha o grupo epóxido é um dos precursores mais usados na preparação de revestimentos híbridos de sol-gel para a proteção anticorrosiva de metais. Durante a síntese sol-gel o anel tende a abrir-se pela presença de água dando-se a polimerização do componente orgânico¹⁷:



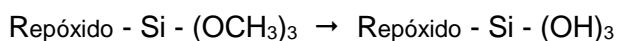
Por exemplo, o (3-glicidil)oxipropiltrimetoxisilano é usado em selantes e adesivos na indústria aeronáutica devido a sua grande disponibilidade, processamento à temperatura ambiente e multifuncionalidade.²⁰

É importante acrescentar que a razão entre o componente inorgânico e o orgânico do revestimento híbrido tem influência na sua capacidade de proteção contra a corrosão, isto é, um aumento do conteúdo orgânico permite obter filmes mais espessos para reduzir a difusão de espécies corrosivas como a água, oxigênio e íons cloreto para a interface substrato-revestimento. Contudo, um aumento excessivo do componente orgânico causa decréscimo da aderência e estabilidade do componente inorgânico à superfície metálica.¹⁴

Relativamente aos precursores utilizados neste trabalho, o tetrapropóxido de zircônio (TPOZ) (figura 9 a, página seguinte) é um precursor com quatro grupos hidrolisáveis²¹:



Quanto ao (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano (GPTMS) (figura 9 b, página seguinte) é um precursor com três grupos hidrolisáveis e um grupo não hidrolisável que contém o anel epóxido²¹:



Após a hidrólise, o TPOZ e o GPTMS ligam-se por reações de condensação para formar ligações cruzadas Si-O-Si, Zr-O-Zr e Si-O-Zr. Além disso, uma vez aberto o anel epóxido por causa da presença de água, as ligações Zr-O-C e Si-O-C formam-se através das reações do anel epóxido com os grupos Zr-OH e Si-OH, respetivamente criando uma rede híbrida de zircônio e silício com conteúdo orgânico (figura 10). O revestimento resultante está ligado ao substrato por ligações covalentes e tem habilidade para ligar-se a superfícies orgânicas subsequentes.^{22, 23}

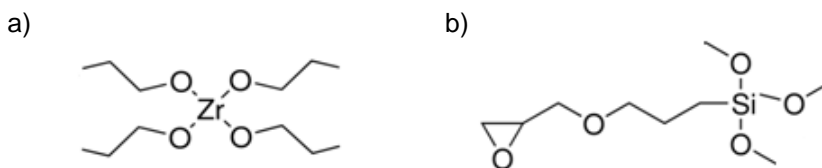


Figura 9. Precursores usados neste trabalho: a) tetrapropóxido de zircônio (TPOZ)
b) (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano (GPTMS)

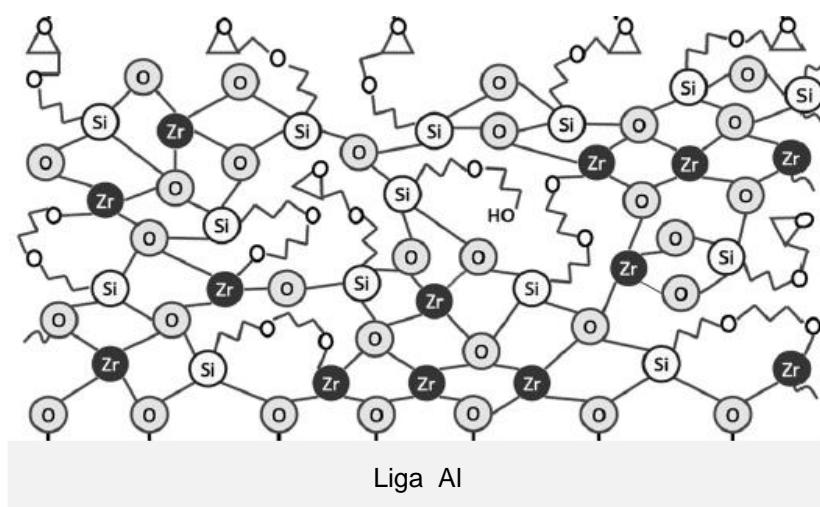


Figura 10. Esquema da rede híbrida TPOZ/GPTMS sobre a liga de alumínio. ²³

A tentativa de criar revestimentos híbridos de sol-gel baseados em multicamadas tem como objetivo reduzir drasticamente a probabilidade de ocorrer corrosão localizada, sendo possível que sistemas deste gênero tenham melhor desempenho contra a corrosão comparativamente àqueles de uma só camada.⁷

1.7.2. Inibidores

Para que a substituição dos revestimentos de conversão com Cr^{6+} seja eficaz, há que conhecer as suas características essenciais ²⁴:

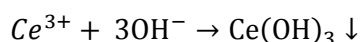
2. boa aderência ao substrato,
3. excelentes propriedades de barreira
4. capacidade de auto-reparação.

Apesar das boas características proporcionadas pelos revestimentos híbridos de sol-gel como a boa aderência pelo componente inorgânico e a barreira densa e hidrofóbica pelo componente orgânico (duas das características dos revestimentos de conversão com Cr^{6+}), a existência de microporos, fissuras e zonas menos densas possibilitam a difusão de espécies corrosivas (água, oxigênio e íons cloreto) para a

superfície do substrato provocando corrosão. Por outras palavras, os revestimentos híbridos *per si* funcionam apenas como uma barreira passiva, ou seja, não têm um mecanismo de ação (uma barreira ativa) contra as espécies corrosivas de modo a reparar as zonas afectadas pela corrosão como sucede com os revestimentos de conversão com Cr^{6+} que quando expostos ao meio aquoso o Cr^{6+} é libertado e reage com as espécies corrosivas reparando assim as zonas com defeitos suscetíveis à corrosão.¹⁷

No sentido de colmatar a falta de capacidade de auto-reparação dos revestimentos híbridos, existem inibidores de baixa toxicidade, quer sejam inorgânicos ou orgânicos, que podem ser integrados nos revestimentos híbridos para lhes conferir uma ação anticorrosiva ativa.

Os inibidores inorgânicos como boratos, fosfatos, molibdatos, vanadatos e elementos de terras raras como o lantânio e o cério, têm mostrado um efeito positivo na proteção de diferentes tipos de substrato. O lantânio e o cério protegem o substrato da corrosão formando hidróxidos muito insolúveis nas inclusões intermetálicas (regiões catódicas) do substrato^{25, 26}:



Com efeito, estes precipitados previnem um aumento de pH nessas regiões, sendo esse aumento de pH responsável pela aceleração da remoção dos elementos intermetálicos pertencentes ao substrato. Estes hidróxidos acabam por funcionar como outra barreira à difusão contra as espécies corrosivas. O nitrato de cério mostrou ser mais eficaz em relação ao nitrato de lantânio uma vez que os hidróxidos de cério formados são menos solúveis que os hidróxidos de lantânio. O cério é o inibidor inorgânico mais promissor porque é relativamente económico, abundante e tem baixa toxicidade, tendo sido incorporado nos revestimentos criados no presente trabalho. Além disso, já foi provado que os inibidores de cério conseguem proteger ligas de alumínio e aço galvanizado, permitindo manter a estabilidade da rede de um revestimento do tipo ZrO_2 /epóxico ao contrário dos inibidores NaVO_3 e Na_2MoO_4 que enfraquecem a sua estabilidade.^{14, 27}

Quanto aos inibidores orgânicos, o ácido fenilfosfónico, triazole, derivados de tiazole e 8-hidroxiquinolina já foram investigados em ligas de alumínio. O triazole e derivados de tiazole conseguem reduzir a velocidade das reacções catódicas e anódicas por exemplo na liga de alumínio AA-2024. Já a 8-hidroxiquinolina sobre o alumínio puro

fortalece a camada de óxidos passiva (Al_2O_3) com a formação de um complexo de alumínio por longos períodos de tempo.¹⁴

Os revestimentos híbridos de sol-gel, incorporando inibidores ou não, são projetados para a protecção anticorrosiva e simultaneamente para a ligação com revestimentos orgânicos de topo posteriores combinando as funções da camada de conversão com as funções da camada de primário. Neste sentido, existem já publicações de revestimentos híbridos que incluem os precursores usados neste trabalho, TPOZ, GPTMS, entre outros, e também inibidores.^{20, 21, 25, 28-34}

Topo
Sol-Gel Híbrido (conversão/primário)
Liga Alumínio

Figura 11. Sistema anticorrosivo em desenvolvimento para as ligas de alumínio.¹⁰⁻¹²

1.8. Técnicas de caracterização

1.8.1. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

A microscopia eletrónica de varrimento permite trabalhar com rapidez e grande resolução de imagem. Para obter uma imagem SEM, um feixe de eletrões (1 – 30 keV) proveniente de uma fonte de filamento geralmente de tungsténio é finamente focado (2 – 10 nm) na superfície da amostra sólida. O feixe de eletrões percorre a amostra através de bobines. O padrão de percurso resultante é similar ao que é usado num tubo de raios catódicos de uma televisão em que o feixe de eletrões atravessa a superfície linearmente na direcção x, retorna à sua posição inicial e desviado na direcção descendente y. O processo é repetido até a área desejada da superfície ser percorrida. Com efeito, resultam vários tipos de sinais a partir da superfície como electrões retrodifundidos/secundários/Auger e fotões.³⁵ Convencionalmente, a técnica SEM opera com um vácuo ($\leq 10^{-6}$ torr) e as amostras devem estar limpas e serem eletricamente

condutoras. Quando não o são, é possível aplicar na superfície da amostra um filme condutor fino (~ 10 nm) por pulverização ou evaporação a vácuo.³⁵

A microscopia eletrônica de varrimento quando associada a outra técnica como a espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) permite realizar uma análise quantitativa dos elementos químicos na observação de áreas e também de pontos individuais (por exemplo nos defeitos). Nesta técnica, a radiação incide sobre a amostra e os fótons de raios-X produzidos pela amostra permitem identificar os elementos químicos.³⁵

1.8.2. Espectroscopia de Emissão Ótica de Descarga Luminescente (GDOES)

Esta técnica permite uma análise da composição química com a profundidade dos revestimentos, com base na qual é possível estimar a sua espessura. É rápida, precisa e pouco suscetível aos efeitos da matriz e homogeneidade da amostra. Consiste essencialmente na ionização parcial de um gás, usualmente argon, criado por aplicação de uma diferença de potencial (na ordem de 1 kV) entre dois eletrodos que estão inseridos numa célula preenchida com o gás, podendo estes ser as próprias paredes da célula. A pressão do gás situa-se no intervalo 50-700 Pa. A atmosfera resultante é constituída por iões de argon positivos e eletrões. O campo elétrico acelera os iões de argon em direcção ao cátodo (amostra) dando-se a pulverização onde se libertam novos eletrões (electrões secundários) e também átomos neutros da amostra. Ocorrem colisões de excitação entre os átomos neutros da amostra e os iões de argon. Os átomos da amostra ficam excitados e quando relaxam são libertados fótons característicos dos elementos da amostra originando uma cor azul (para o gás argon), daí a designação de descarga luminescente para esta técnica de espectroscopia.^{35, 36}

1.8.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica destina-se ao estudo do comportamento à corrosão de revestimentos, de semicondutores, entre outros. O nome da técnica deriva da representação gráfica da impedância em função da frequência. Impedância é o termo usado para definir a resistência à corrente alternada. Pode ser usada uma célula eletroquímica de três eletrodos. O eletrodo de trabalho é o próprio substrato com o revestimento onde os processos de interesse ocorrem, o eletrodo de referência como, por exemplo, o eletrodo saturado de calomelanos serve para medir e

controlar o potencial do eletrodo de trabalho e um terceiro eletrodo é o contra-eléctrodo em cuja superfície não ocorrem processos de interesse e serve para transportar a corrente pela célula.

A impedância eletroquímica geralmente é medida aplicando uma pequena excitação (potencial sinusoidal de 1 a 10 mV) a uma célula eletroquímica que origina uma corrente sinusoidal à mesma frequência mas desviada em fase. Usando um potenciostato, a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência mantém-se constante. Um potenciostato com três eletrodos também permite compensar a resistência eletrolítica entre o eletrodo de referência e o contra-eléctrodo.^{10, 37}

O sinal de excitação expresso em função do tempo tem a seguinte forma ³⁸

$$E_t = E_0 \sin(\omega t)$$

onde E_t é o potencial no tempo t , E_0 é a amplitude do sinal e ω a frequência radial.

O sinal de resposta (corrente) desviado em fase expresso em função do tempo tem a seguinte forma ³⁸:

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \theta)$$

Num gráfico, a resposta (corrente) I_t em função do potencial E_t define uma oval.

A impedância Z pode então ser calculada por uma expressão análoga à lei de Ohm⁴⁰:

$$Z = \frac{E_t}{I_0} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \theta)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \theta)}$$

Na forma complexa³⁷, vem:

$$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_0} = \frac{E_0 e^{j\omega t}}{E_0 e^{j\omega t - \theta}} = Z_0 e^{j\theta} = Z_0 (\cos \theta + j \sin \theta)$$

Se se representar a parte imaginária da impedância em função da parte real da impedância é possível construir um diagrama de Nyquist (figura 12), em que cada semi-

circulo é característico de uma constante de tempo (tempo durante o qual a voltagem atinge cerca de 63 % do seu valor máximo num conjunto RC (resistência-condensador)). Contudo, não é possível visualizar a frequência em cada ponto. Para tal, a alternativa é representar o módulo da impedância em função do logaritmo da frequência obtendo-se um diagrama de Bode (figura 13).^{10. 37. 38}

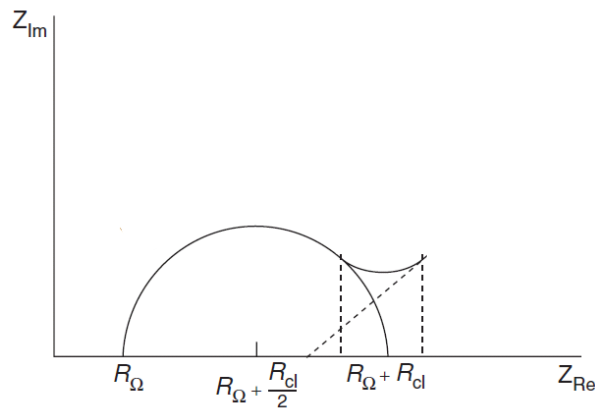


Figura 12. Exemplo de um diagrama de Nyquist.¹⁰

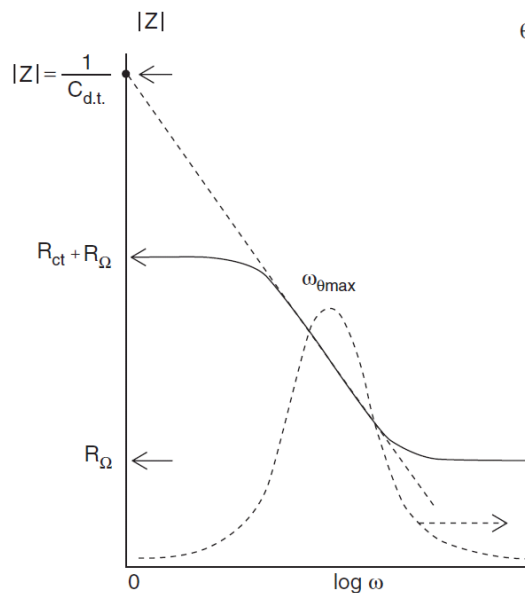


Figura 13. Exemplo de um diagrama de Bode.¹⁰

Os dados obtidos são geralmente ajustados e analisados recorrendo a modelos de circuitos eléctricos equivalentes. Os elementos de um circuito eléctrico equivalente,

maioritariamente resistências e condensadores, devem traduzir a eletroquímica-física do sistema. No caso do alumínio com revestimento aplicado, esses elementos são:

- *resistência do eletrólito*: traduz a resistência do eletrólito entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho (substrato), sendo obtida a partir dos ajustes dos dados experimentais. O seu valor depende de variáveis como a temperatura, tipo e concentração de íons e geometria da área em que a corrente é transportada.³⁸

- *capacidade da interface substrato-eletrólito*: uma dupla camada existe na interface substrato-eletrólito sendo constituída por íons do eletrólito e pela superfície carregada do substrato originando uma dupla camada separada por um meio. Contudo, os condensadores de dupla camada em sistemas reais não se comportam idealmente e por isso são designados por elementos de fase constante (CPE). Assim, a “pseudo-capacidade” (Q) pode ser obtida a partir expressão:

$$Z = \frac{1}{(j\omega)^n Q}$$

sendo Z a impedância associada ao CPE (pseudo-condensador), ω a frequência e n um coeficiente ≤ 1 que resulta da razão $\theta_{\text{experimental}} / \theta_{\text{ideal}} (90^\circ)$. O seu valor depende de variáveis como o potencial de eletrodo, temperatura, tipo e concentração de íons, camadas de óxidos, adsorção de impurezas.³⁷

- *resistência da camada de óxidos natural da liga*: é a última barreira entre as espécies corrosivas e o substrato metálico. Do ponto de vista da proteção à corrosão, a destruição desta camada permite o ingresso direto das espécies corrosivas para a superfície do substrato.^{25, 34}

- *resistência de transferência de carga*: é uma resistência controlada cineticamente apenas por uma reação eletroquímica, a dissolução do substrato no eletrólito em que os íons metálicos difundem para o eletrólito e os eletrões permanecem no substrato.³⁷

- *resistência de difusão*: a difusão de espécies corrosivas e de produtos de corrosão também pode criar uma impedância, designada por impedância de Warburg.^{26, 34, 37}

- *capacidade do revestimento*: um substrato revestido quando imerso num eletrólito, o revestimento constitui um dielétrico separado por dois sistemas condutores, o substrato e o eletrólito. A capacidade do revestimento aumenta quando a espessura do

revestimento diminui. A capacidade do revestimento aumenta também à medida que absorve água porque a água tem permitividade eléctrica relativa (80,1 a 20 °C) maior que a do revestimento (2 - 7).³⁷

- *resistência de poros do revestimento*: é a resistência das vias condutoras de iões que se desenvolvem no revestimento até à superfície do substrato. O eletrólito entra no revestimento devido a existência de microporos. A resistência de poros diminui com o tempo de imersão do substrato revestido mas pode aumentar devido aos produtos de corrosão entretanto formados.³⁷

Um exemplo de um circuito eléctrico equivalente que identifica os processos eletroquímicos no alumínio revestido encontra-se na figura 14.

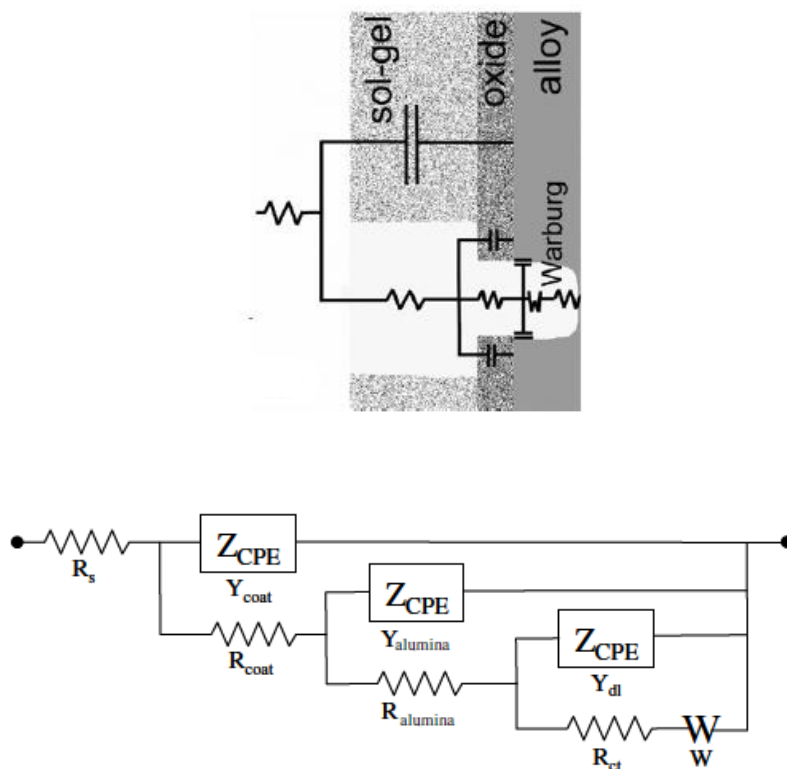


Figura 14. Exemplo de um circuito eléctrico equivalente identificando os processos eletroquímicos no alumínio revestido: *coat* - revestimento; *alumina* - camada de óxidos natural Al_2O_3 ; *dl* (*double-layer*) - dupla camada eléctrica da interface substrato-eletrólito; *ct* (*charge transfer*) - transferência de carga; *W* (Warburg) - difusão de espécies.³⁴

1.8.4. Nevoeiro Salino Neutro (NSS)

O teste de nevoeiro salino neutro é um teste normalizado de rotina para avaliar a resistência à corrosão de materiais expostos a um ambiente salino. É particularmente útil para detetar discontinuidades em revestimentos metálicos, orgânicos, óxidos anódicos e de conversão, sendo aplicado nos setores industrial, marítimo, automóvel, construção, aeronáutico e aeroespacial. Usado há mais de 90 anos é o mais popular teste a revestimentos protetores por estar bem padronizado e ser razoavelmente reproduzível. As amostras são colocadas numa câmara fechada e sujeitas, durante um certo período de tempo, a uma dispersão contínua indirecta de uma solução aquosa nebulizada de cloreto de sódio 5% com um pH variando entre 6,5 e 7,2 à temperatura de $35\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (norma ISO 9227:2012). Durante o teste, este ambiente é mantido constante, sendo as condições de operação como temperatura da câmara, densidade e pH das soluções de entrada e de recolha e caudal (solução de recolha) verificadas com regularidade. As amostras são sujeitas, periodicamente, à inspeção visual relativamente aos sinais de corrosão.³⁹⁻⁴²

1.8.5. Aderência e resistência à fissuração

As propriedades de barreira dependem das características intrínsecas dos revestimentos mas também das ligações estabelecidas com o substrato e como consequência da sua aderência.⁴³ Para testar a aderência/resistência à fissuração pode realizar-se o teste de dobragem seguindo a norma ISO 1519:2011. Os provetes revestidos são fixados no instrumento de teste e depois dobrados em torno de um mandril cilíndrico. Usa-se um tamanho específico do mandril ou alternativamente determina-se qual o diâmetro do primeiro mandril mais pequeno sobre o qual os revestimentos fissuram e/ou se destacam do substrato metálico ou plástico.⁴⁴

2. Objectivos da Investigação

A primeira parte do trabalho consiste na preparação via sol-gel de revestimentos híbridos sobre a liga de alumínio EN AW-6063 baseados em misturas com diferente teor orgânico e em dupla camada com recurso aos precursores TPOZ e GPTMS contendo ou não inibidor de cério. Também foram criados revestimentos não híbridos (apenas derivados do TPOZ) para efeitos de comparação com os híbridos.

A segunda parte do trabalho baseia-se na caracterização dos revestimentos obtidos, nomeadamente:

- análise da morfologia e da composição química elementar por microscopia eletrónica de varrimento associada à espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (SEM-EDS)
- análise da composição química em profundidade e estimativa da espessura por espectroscopia de emissão ótica de descarga luminescente (GDOES)
- avaliação do comportamento à corrosão por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e exposição ao nevoeiro salino neutro (NSS) (ISO 9227:2012)
- avaliação da aderência/resistência à fissuração pelo método de dobragem (ISO 1519:2011)

3. Seção Experimental

Apresenta-se a seguir os procedimentos para a preparação dos revestimentos e o material e equipamentos usados para a sua caracterização.

3.1. Limpeza dos provetes de liga de alumínio

Antes de serem revestidos, procedeu-se à limpeza da superfície dos provetes de liga de alumínio para melhorar a ancoragem dos sol-géis, seguindo um procedimento previamente executado.^{34, 45, 46} Para remover as contaminações orgânicas e inorgânicas e melhorar o efeito do desengorduramento posterior,² os provetes foram polidos manualmente com quatro tipos de lixa de papel de SiC (Struers, UK) nº 120, 220, 320, 1000 (figura 15), obtendo-se superfícies macias e refletoras. Depois, os provetes foram cortados em vários de menor tamanho com uma máquina de corte (Buehler Abrasiment), lavados com álcool etílico 96 % (aga) para remover os resíduos de corte e secos à temperatura ambiente. Posteriormente, os provetes foram sujeitos a um tratamento químico sendo colocados num cesto para a sua imersão nos banhos (figura 16). Foram imersos numa solução aquosa de 50 g/l de desengordurador alcalino P3 Almeico 18C (Henkel) durante 10 minutos a 60 °C, seguido de lavagem com água destilada. A seguir, estes foram introduzidos numa solução ácida de HNO₃ (20 % m/m), diluída a partir 65 % m/m (Sigma-Aldrich), durante 15 minutos à temperatura ambiente. Este tratamento de limpeza permitiu remover inclusões intermetálicas ricas em ferro e óxidos da superfície dos provetes, nomeadamente óxido de magnésio. Foram depois lavados com água destilada e guardados por um período de 7 dias. Deste modo, a camada de óxidos natural cresce e fica hidratada promovendo a ligação do substrato metálico aos revestimentos de sol-gel.



Figura 15. Lixas para o polimento manual dos provetes de liga de alumínio.



Figura 16. Sistema para o banho dos provetes.

3.2. Síntese dos revestimentos

3.2.1. Material

Para a formação do sol derivado do TPOZ (ZrO_2), foi usado como precursor o tetrapropóxido de zircônio (IV) (TPOZ) 70% em 1-propanol (solvente) (Sigma-Aldrich), o estabilizante acetoacetato de etilo $\geq 98\%$ (Fluka), o catalisador ácido nítrico 65 % (m/m) (Sigma-Aldrich) e água destilada.

Para a formação do sol organo-siloxano a partir do GPTMS (organo-siloxano), foi usado como precursor o (3-glicidil)oxipropiltrimetoxisilano 98 % (GPTMS) (Sigma-Aldrich), o solvente iso-propanol anidro 99,5 % (Sigma-Aldrich), o catalisador ácido nítrico 65 % (m/m) (Sigma-Aldrich) e água destilada.

O inibidor de cério incorporado em algumas sínteses foi o nitrato de cério hexahidratado 99 % (Sigma-Aldrich).

Para a transferência de volumes, foram usadas pipetas automáticas (Socorex Acura 835).

Para a agitação dos sóis durante a fase da hidrólise e condensação foram usadas placas agitadoras (Heidolph MR 3001), sendo a temperatura medida com um termómetro graduado (Jenaer Normalglas) (figura 17).



Figura 17. Placas agitadoras para a hidrólise e condensação dos precursores.

A superfície dos provetes foi revestida com o revestidor de imersão automático com unidade de controlo (Dip Coater NIMA Technology, Model DC-Mono) (figura 18).

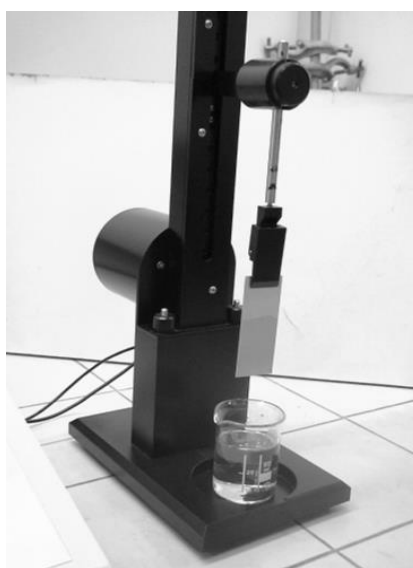


Figura 18. Revestimento dos provetes realizado por *dip-coating*.

Os provetes revestidos foram curados numa estufa elétrica com ventilação forçada (Mettler MOD 500) (figura 19) e guardados num exsiccador (Simax CSN IGL 36).



Figura 19. Estufa elétrica para a cura dos revestimentos.

3.2.2. Procedimento

A definição do procedimento para preparar os revestimentos sintetizados foi baseado numa abordagem a várias publicações.^{12, 13, 25, 27, 34, 45, 47-49}

Na figura 20 ilustra-se de forma esquemática a composição e respectiva designação dos vários revestimentos preparados.

Inorgânicos

ZrO ₂	ZrO ₂ + Ce
Liga Al	Liga Al
(Z)	(ZCe)

Híbridos de Mistura

ZrO ₂ 6% + OS	ZrO ₂ 20% + OS	ZrO ₂ 50% + OS
Liga Al	Liga Al	Liga Al
(ZS-6)	(ZS-20)	(ZS-50)

Híbridos de Dupla Camada

OS	OS
ZrO ₂	ZrO ₂ + Ce
Liga Al	Liga Al
(Z-S)	(ZCe-S)

Figura 20. Designação dos três tipos de revestimentos preparados: ZrO₂ é o sol derivado do precursor TPOZ; OS (organo-siloxano) é o sol derivado do precursor GPTMS; Ce é o inibidor de nitrato de cério incorporado.

3.2.2.1. Revestimento Z

Obtenção do sol ZrO_2 : o precursor TPOZ 70 % em 1-propanol (12,5 ml) foi adicionado ao acetoacetato de etilo (12,5 ml). A mistura foi agitada durante 20 minutos à temperatura ambiente. Adicionou-se água acidificada (pH ~ 1) (2,5 ml), preparada a partir da solução de HNO_3 (65 % m/m), e agitou-se durante mais 1 hora à temperatura ambiente. A superfície dos provetes de liga de alumínio foi coberta pelo processo de imersão (*dip-coating*): os provetes foram imersos no sol, onde permaneceram durante 100 s, sendo posteriormente emersos à velocidade de 18 cm/minuto. Finalmente, secaram à temperatura ambiente e protegidos do ar durante 1 hora.

3.2.2.2. Revestimento ZCe

Obtenção do sol ZrO_2 com inibidor Ce: procedeu-se de igual modo ao procedimento anterior. O inibidor Ce foi introduzido dissolvendo-o na água acidificada (pH ~ 1). Para tal, preparou-se uma solução (10 ml) contendo $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (2,4281 g) em água acidificada (pH ~ 1). A razão molar Ce/Zr foi de 3,8 %.

3.2.2.3. Revestimento ZS-6

Obtenção do sol ZrO_2 : o precursor TPOZ 70% em 1-propanol (2,5 ml) foi adicionado ao acetoacetato de etilo (2,5 ml). A mistura foi agitada durante 20 minutos à temperatura ambiente. Adicionou-se água acidificada (pH ~ 1) (0,5 ml), preparada a partir da solução de HNO_3 (65 % m/m), e agitou-se durante mais 1 hora à temperatura ambiente.

Obtenção do sol organo-siloxano: o precursor GPTMS (20 ml) foi adicionado ao iso-propanol (20 ml). Adicionou-se água acidificada (pH ~ 1) (10 ml). Agitou-se durante 30 minutos à temperatura ambiente, terminando ao mesmo tempo que o sol ZrO_2 .

Obtenção do sol híbrido ZrO_2 /organo-siloxano (6 % molar ZrO_2): adicionou-se gota a gota o sol de ZrO_2 ao sol de organo-siloxano, sob agitação. A mistura foi agitada durante 1 hora à temperatura ambiente. O envelhecimento ocorreu durante 1 hora à temperatura ambiente. A superfície dos provetes de liga de alumínio foi coberta pelo processo de imersão (*dip-coating*): os provetes foram imersos no sol híbrido, permaneceram durante 100 s, sendo posteriormente emersos à velocidade de 18 cm/minuto. Secaram durante

1 hora à temperatura ambiente. Posteriormente, foram submetidos ao processo de cura numa estufa a 130 °C durante 1 hora. Finalmente, arrefeceram à temperatura ambiente e protegidos do ar durante 1 hora.

3.2.2.4. Revestimento ZS-20

Obtenção do sol híbrido ZrO_2 /organo-siloxano (20 % molar ZrO_2): procedeu-se de igual modo como para o revestimento ZS-6. Na formação do sol-gel ZrO_2 , os volumes de TPOZ, acetoacetato de etilo e água acidificada (pH ~ 1) usados foram respetivamente 7,5 ml, 7,5 ml e 1,5 ml. Na formação do sol organo-siloxano, os volumes de GPTMS, iso-propanol e água acidificada (pH ~ 1) usados foram, respectivamente, 15 ml, 15 ml e 7,5 ml.

3.2.2.5. Revestimento ZS-50

Obtenção do sol híbrido ZrO_2 /organo-siloxano (50 % molar ZrO_2): procedeu-se de igual modo como para o revestimento ZS-6. Na formação do sol ZrO_2 , os volumes de TPOZ, acetoacetato de etilo e água acidificada (pH ~ 1) usados foram respetivamente 15 ml, 15 ml e 3 ml. Na formação do sol organo-siloxano, os volumes de GPTMS, iso-propanol e água acidificada (pH ~ 1) usados foram respetivamente 7,5 ml, 7,5 ml e 3,25 ml.

3.2.2.6. Revestimento Z-S

Obtenção do sol ZrO_2 : o precursor TPOZ 70 % em 1-propanol (12,5 ml) foi adicionado ao acetoacetato de etilo (12,5 ml). A mistura foi agitada durante 20 minutos à temperatura ambiente. Adicionou-se água acidificada (pH ~ 1) (2,5 ml), preparada a partir da solução de HNO_3 (65 % m/m), e agitou-se durante mais 1 hora à temperatura ambiente.

Obtenção do sol organo-siloxano: o precursor GPTMS (10 ml) foi adicionado ao iso-propanol (10 ml). Adicionou-se água acidificada (pH ~ 1) (5 ml). Agitou-se durante 30 minutos à temperatura ambiente, terminando ao mesmo tempo que o sol-gel ZrO_2 .

Deposição de uma camada de ZrO_2 seguida de uma camada de organo-siloxano: recorreu-se novamente ao processo de imersão (*dip-coating*). Para obter a primeira camada (ZrO_2), os provetes de liga de alumínio foram imersos no sol-gel ZrO_2 ,

permaneceram durante 100 s, sendo posteriormente emersos à velocidade de 18 cm/minuto. Secaram durante 1 hora à temperatura ambiente. Para obter a segunda camada (organo-siloxano), os mesmos provetes já revestidos com a camada de ZrO_2 foram introduzidos no sol organo-siloxano, permaneceram imersos durante 100 s, sendo posteriormente emersos à velocidade de 18 cm/minuto. Secaram durante 1 hora à temperatura ambiente. Posteriormente, foram submetidos ao processo de cura numa estufa a 130 °C durante 1 hora. Finalmente, arrefeceram à temperatura ambiente e protegidos do ar.

3.2.2.7. Revestimento ZCe-S

Procedeu-se de igual modo como para o revestimento Z-S, mas agora incluindo cério na primeira camada (ZrO_2). Na formação do sol-gel ZrO_2 , o cério foi introduzido juntamente com a água acidificada (pH ~ 1) como no procedimento do revestimento ZCe.

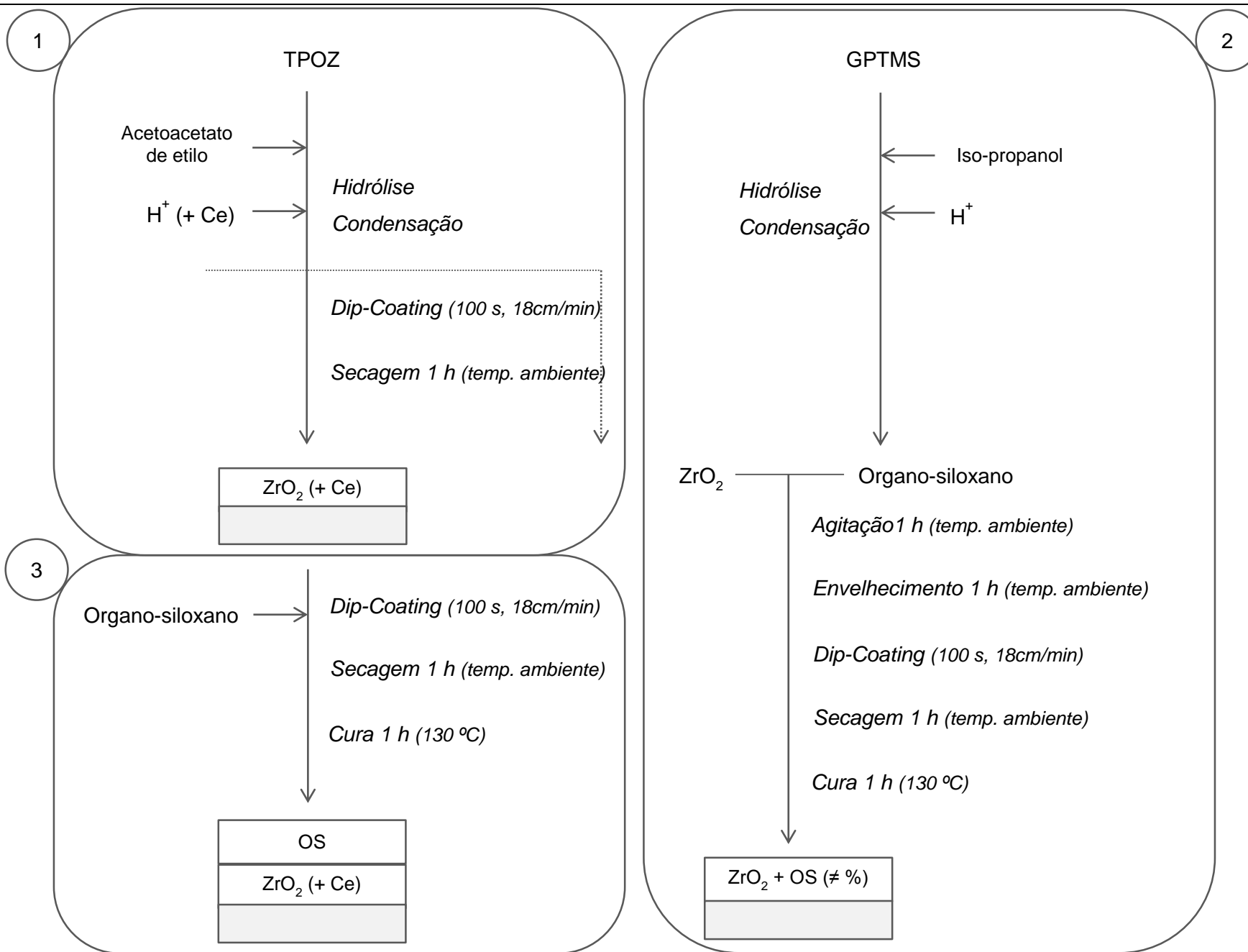
Na tabela seguinte apresenta-se um resumo da composição molar e do conteúdo dos vários revestimentos de sol-gel.

Tabela 3. Resumo da composição molar e do conteúdo dos revestimentos de sol-gel.

Sol-gel	% TPOZ	% GPTMS	Ce	Mistura	Camadas	Cura (°C)
Z	100	0			1	ambiente
ZCe	100	0	•		1	ambiente
ZS-6	4	96		•	1	130
ZS-20	20	80		•	1	130
ZS-50	50	50		•	1	130
Z-S	100	0			1 ^a	ambiente
	0	100			2 ^a	130
ZCe-S	100	0	•		1 ^a	ambiente
	0	100			2 ^a	130

Na figura 21 encontra-se o esquema do procedimento para os três tipos de revestimentos 1) Inorgânicos, 2) Híbridos de Mistura e 3) Híbridos de Dupla Camada.

Figura 21. Esquema genérico do procedimento para os três tipos de revestimentos 1) Inorgânicos, 2) Híbridos de Mistura e 3) Híbridos de Dupla Camada



3.3. Caracterização

3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varrimento acoplada à Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia (SEM-EDS)

Previamente à observação em microscopia eletrônica, a superfície dos revestimentos foi recoberta com Au usando um recobridor automático (Sputter Coater BAL – TEC SCD 005). Para observação da morfologia dos revestimentos foi usado o microscópio electrónico de varrimento (JEOL JSM-6400) antes e após os testes de corrosão de espectroscopia de impedância electroquímica; o espectrómetro de raios-X por dispersão de energia (OXFORD, INCA X-SIGHT) acoplado ao SEM permitiu a análise química elementar semi-quantitativa.

3.3.2. Espectroscopia de Emissão Ótica de Descarga Luminescente (GDOES)

Os revestimentos foram analisados em termos de espessura e distribuição dos seus elementos químicos com a profundidade usando um espetómetro de emissão ótica de descarga luminescente (LECO GDS850A) com uma fonte de radiofrequência. Os revestimentos de sol-gel foram colocados no cátodo e pulverizados numa atmosfera de árgon, aplicando uma potência de 14 W e uma tensão de 700 V sob 400 Pa. A duração de cada análise foi de 240 s.

3.3.3. Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIS)

Para avaliar os revestimentos quanto ao comportamento à corrosão realizaram-se ensaios de EIS. Para a constituição da célula eletroquímica foi necessário uma ponte salina. Aqueceu-se uma solução de 1 M de KNO_3 (Riedel-de Haën) até próximo do ponto de ebulição. Adicionou-se pó de agar bacteriológico tipo europeu (Cultimed, Panreac) (10g para cada 100 ml de KNO_3) e agitou-se a solução mantendo a temperatura elevada. Encheu-se um tubo de vidro em U por sucção e deixou-se arrefecer até formar um gel. A resistência da solução medida com um multímetro digital (Keithley, Mod. 2000) foi de 6,7 k Ω , um valor satisfatório para os ensaios pois é inferior a 25 000 k Ω .

Foi montada uma célula eletroquímica com três elétrodos: o eléctrodo de referência foi um eléctrodo saturado de calomelanos (TR100, Radiometer Analytical) imerso uma solução 1 M de KNO_3 (Riedel-de Haën) (figura 23 a); o contra-eléctrodo foi um arame de

platina ($\varnothing = 1$ mm, comprimento = 6,4 cm); os elétrodos de trabalho foram os próprios provetes de liga de alumínio revestidos. Foi usada uma solução electrolítica de ataque corrosivo de 0,5 M de NaCl (Panreac) com um pH igual a 6 (figura 23 b).

Os ensaios decorreram numa gaiola de Faraday à temperatura ambiente aplicando um sinal de amplitude de 10 mV em relação ao potencial em circuito aberto para um intervalo de frequências de 10 mHz a 100 kHz registando 7 pontos por década. Para o efeito foi usado um potenciostato (Gamry Instruments, Reference 600-06074) e um *software* para a execução dos ensaios (Gamry Framework versão 6.04 (2012)). A área de contato dos provetes de liga de alumínio revestidos com a solução electrolítica de 0,5 M de NaCl corresponde a 1,35 cm². A duração do ensaio para uma réplica de cada revestimento foi cerca de 3 - 4 h. Tentou-se avaliar 4 réplicas de cada revestimento (dois provetes com duas réplicas). Um exemplo de um provete com duas réplicas em contato com o eletrólito NaCl 0,5 M encontra-se na figura 22 e o sistema de três elétrodos na figura 23.

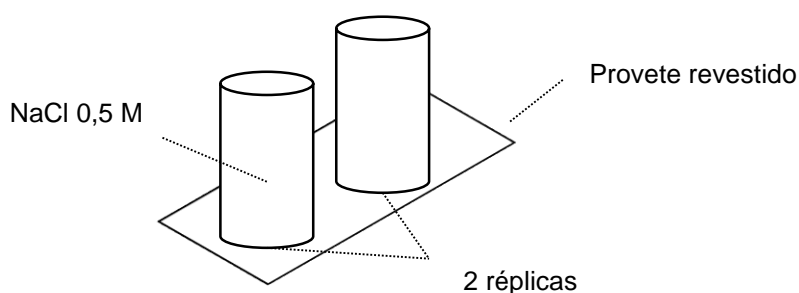


Figura 22. Esquema de provete com duas réplicas em contato com a solução eletrolítica 0,5 M de NaCl.

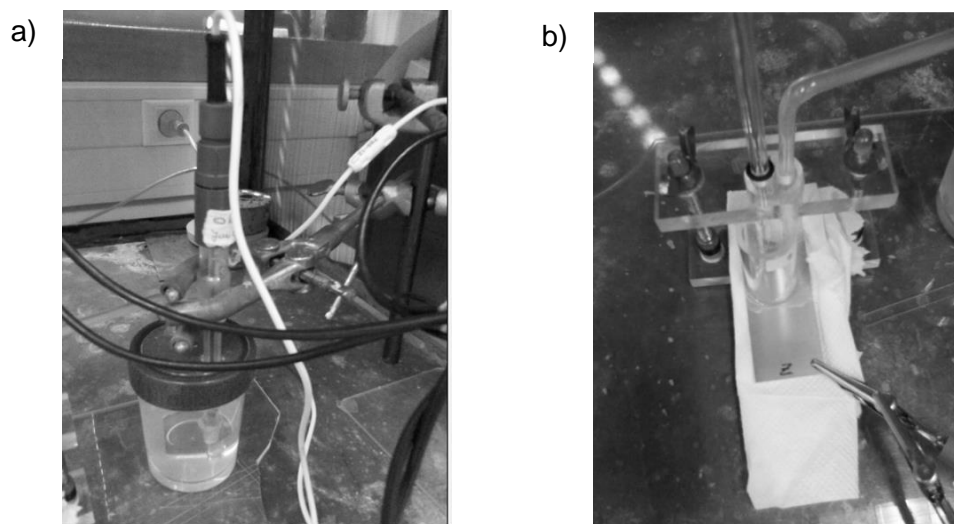


Figura 23. Sistema de 3 elétrodos para o ensaio de EIS: a) elétrodo saturado de calomelanos imerso na solução 1 M de KNO_3 ; b) arame de platina (contra-elétrodo) e provete com revestimento Z (elétrodo de trabalho) em contato com solução eletrolítica 0,5 M de NaCl .

O ajuste dos dados experimentais foi realizado recorrendo a circuitos elétricos equivalentes via *software* Gamry Echem Analyst, versão 6.04 (2012).

3.3.4. Nevoeiro Salino Neutro (NSS)

Os revestimentos foram avaliados quanto à resistência à corrosão pelo ensaio de nevoeiro salino neutro (NSS) de acordo com a norma ISO 9227:2012.⁴² Foi usada uma câmara de NSS da ARALAB, modelo NS500. Os provetes foram cobertos por fita adesiva (Centrum) na superfície oposta e também nas extremidades. Preparou-se 19 soluções de 5 % de NaCl (50 g/l). O volume de cada solução foi de 60 litros e a massa de NaCl foi de 3000 g. A condutividade elétrica da água destilada foi sempre inferior a $1 \mu\text{S}$. Adicionou-se NaOH (Panreac) para elevar o pH das soluções para obedecer aos requisitos da norma. A seguir, os provetes foram sujeitos à dispersão contínua e indirecta de uma solução aquosa nebulizada de cloreto de sódio 5 % com um pH variando entre 6,5 e 7,2 à temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ao longo de 1000 h. Mediram-se os parâmetros das soluções de entrada e de recolha (tabela 17, anexo B): o pH usando papel indicador (Whatman), a temperatura usando um termómetro (Crison TM 65) e a densidade usando um densímetro de escala (Amarell) – a densidade permitiu estimar a concentração das soluções; o caudal da solução recolhida no interior da câmara foi

medido usando um funil de vidro com uma área de abertura de 70,8 cm² introduzido numa proveta de vidro de 100 ml. Os provetes foram inspecionados visualmente e fotografados em cada semana de ensaio.

3.3.5. Aderência e resistência à fissuração

Após terem sido submetidos ao ensaio de NSS, os provetes revestidos foram sujeitos ao teste de dobragem seguindo a norma ISO 1519:2011. Os provetes foram colocados na posição vertical de uma ranhura própria e fixados contra o mandril cilíndrico de 5 mm usando os parafusos do instrumento (modelo 1506, Elcometer). Depois da fixação, foram dobrados com ângulo de 180° puxando uma alavanca num movimento único e constante (figura 24). O ensaio decorreu à temperatura ambiente. Os provetes foram examinados por microscopia SEM-EDS.



Figura 24. Instrumento usado para o teste de dobragem dos provetes revestidos.

4. Resultados e Discussão

4.1. Análise morfológica e semi-quantitativa por SEM-EDS

O provete de liga de alumínio e os revestimentos foram visualizados com recurso à técnica SEM-EDS (figura 25). A superfície da liga de alumínio após a sua limpeza apresenta-se rugosa e com cavidades de onde foram removidos compostos intermetálicos. A análise semi-quantitativa permitiu detetar oxigénio da camada de óxidos natural e silício e magnésio da própria liga (tabela 4). Os revestimentos inorgânicos Z e ZCe fissuraram, apesar de não terem sido curados a 130 °C com o objetivo de evitar ou reduzir a fissuração causada pela contração da rede do sol-gel com a evaporação do solvente e produtos da síntese. Para o revestimento com inibidor de cério ZCe, foram identificados o oxigénio e o zircónio da rede inorgânica e também o cério (tabela 5). Quanto aos revestimentos híbridos, foi observável para todos em comum uma superfície lisa sem defeitos.

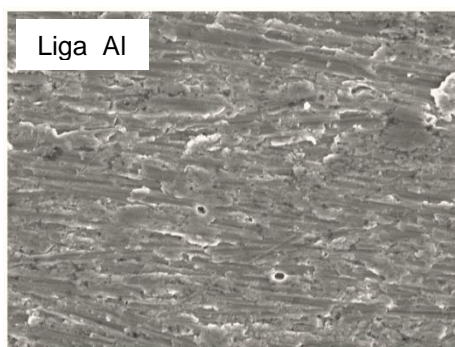


Tabela 4. Composição elementar da superfície da liga de alumínio EN AW-6063 por EDS.

elemento	Al	O	Si	Mg
%	94,4	3,6	1,8	0,2

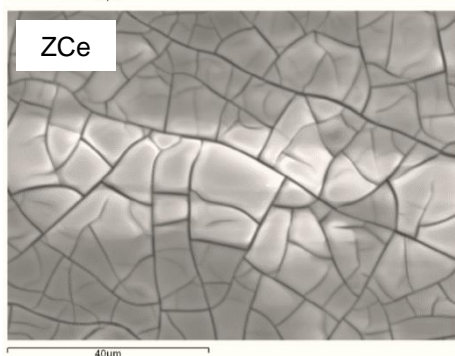


Tabela 5. Composição elementar da superfície do revestimento ZCe por EDS.

elemento	Al	Zr	O	Ce
%	4,2	51,8	41,0	3,0

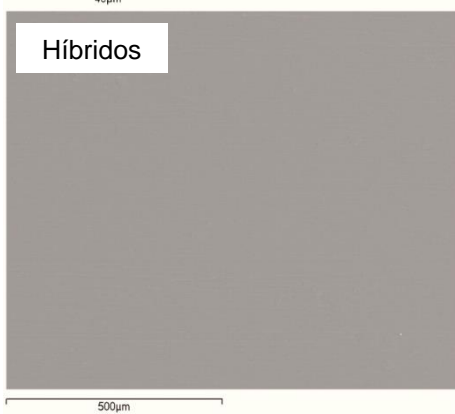


Figura 25. Micrografias da superfície da liga de alumínio EN AW-6063 após o processo de limpeza e dos revestimentos.

4.2. Perfil da composição química em profundidade e estimativa de espessura por GDOES

A espessura dos revestimentos foi determinada a partir da análise dos dados obtidos por GDOES (tabela 6). Em geral, a espessura pode ser estimada a partir da interseção de um elemento do revestimento mais próximo da liga (zircónio, silício ou oxigénio) com o alumínio.⁵⁰ Como se pode observar nos perfis das figuras que se seguem, todos os revestimentos contêm zircónio. O zircónio liga-se ao substrato de liga de alumínio através da camada de óxidos natural da liga e embora alguns revestimentos contenham silício na sua composição, sendo possível o silício ligar-se também à camada de óxidos, há que recordar que o substrato já contém silício pelo que foi escolhida a composição do zircónio para se estimar uma espessura de forma mais assertiva. Para estimar a espessura, ao invés da intersecção, identificou-se o valor que separa o máximo e o mínimo da composição do zircónio.⁵¹ Por uma questão de unanimidade, adotou-se este método para estimar a espessura dos restantes revestimentos.

No que diz respeito à distribuição dos elementos químicos, a quantificação da composição química elementar presente nos gráficos está incorreta, por falta de curvas de calibração. Os valores da curva de zircónio foram aumentados para a sua melhor visualização. O aparelho de GDOES não detecta oxigénio nem cério.

Tabela 6. Valores estimados da spessura dos revestimentos sobre a liga de alumínio EN AW-6063.

Revestimentos	Z	ZCe	ZS-6	ZS-20	ZS-50	Z-S	ZCe-S
Espessura (μm)	0,36	0,34	1,21	0,99	0,54	1,39	1,26

O perfil de profundidade da liga de alumínio está representado na figura 26. Os perfis de profundidade para os revestimentos não-híbridos Z e ZCe são muito semelhantes (figura 27). Entre eles, a espessura é praticamente idêntica, sendo ligeiramente inferior para o revestimento com o inibidor cério ZCe.

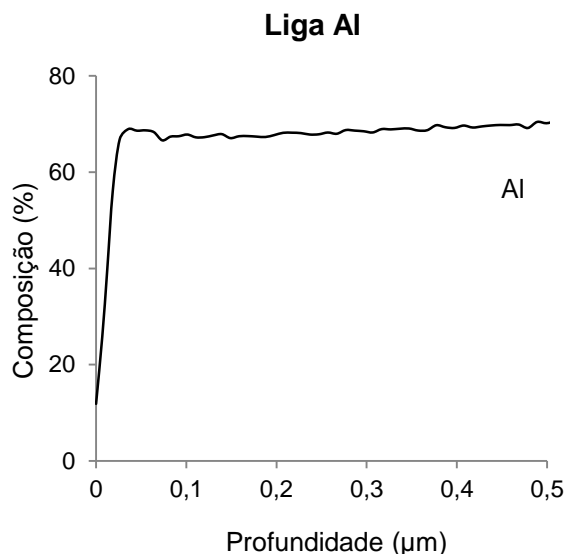


Figura 26. Perfil para a liga de alumínio EN AW-6063.

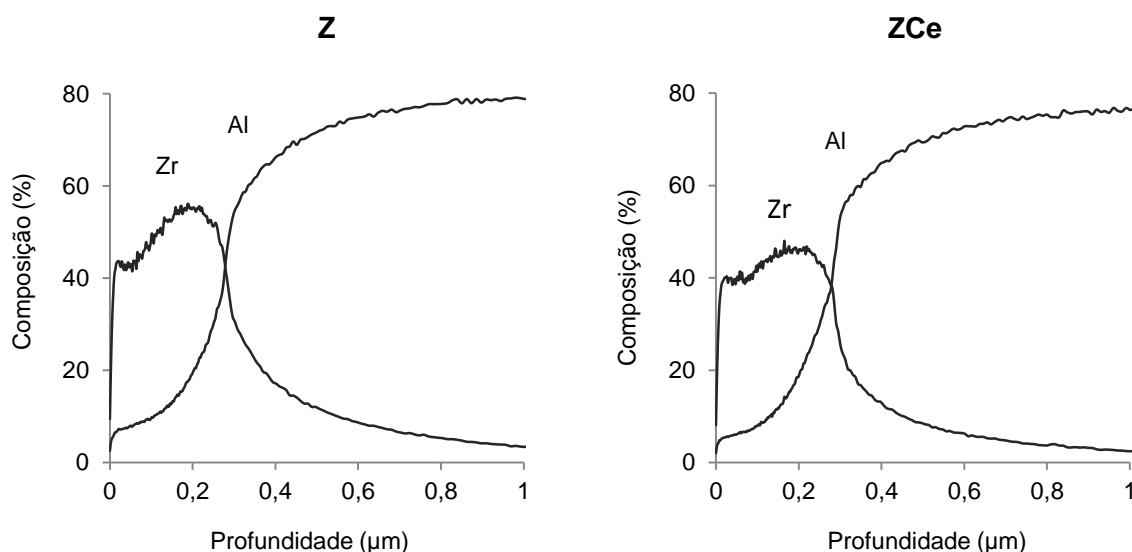


Figura 27. Perfis dos revestimentos Z e ZCe sobre a liga de alumínio EN AW-6063.

Quanto aos revestimentos de misturas, à medida que a percentagem de zircônio é maior ($\text{ZS-6} < \text{ZS-20} < \text{ZS-50}$), a espessura dos revestimentos de mistura diminui ($\text{ZS-6} > \text{ZS-20} > \text{ZS-50}$) tendendo para valores de espessura próximas dos revestimentos não híbridos (revestimentos sem organo-siloxano). O organo-siloxano com o seu conteúdo orgânico deve aumentar a viscosidade da mistura híbrida ZrO_2 /organo-siloxano. Quanto maior a % de organo-siloxano na mistura ($\text{ZS-6} > \text{ZS-20} > \text{ZS-50}$),

maior é a viscosidade da mistura e, por consequência, maior é a espessura resultante.¹⁸ Verifica-se uma evolução da distribuição dos elementos relativamente semelhante nos três revestimentos de misturas (figuras 28, 29 e 30). A interface revestimento/substrato apresenta-se larga para os três revestimentos de mistura e isso deve-se à rugosidade do substrato que permite a inserção do sol-gel em zonas mais profundas da superfície da liga.²⁸ Concretamente, observa-se que o silício e o carbono do organo-siloxano inserem-se mais profundamente no substrato do que o zircónio, ou seja, a estabilização da curva do perfil inicia-se para valores de espessura maiores (mais à direita) em relação ao zircónio.

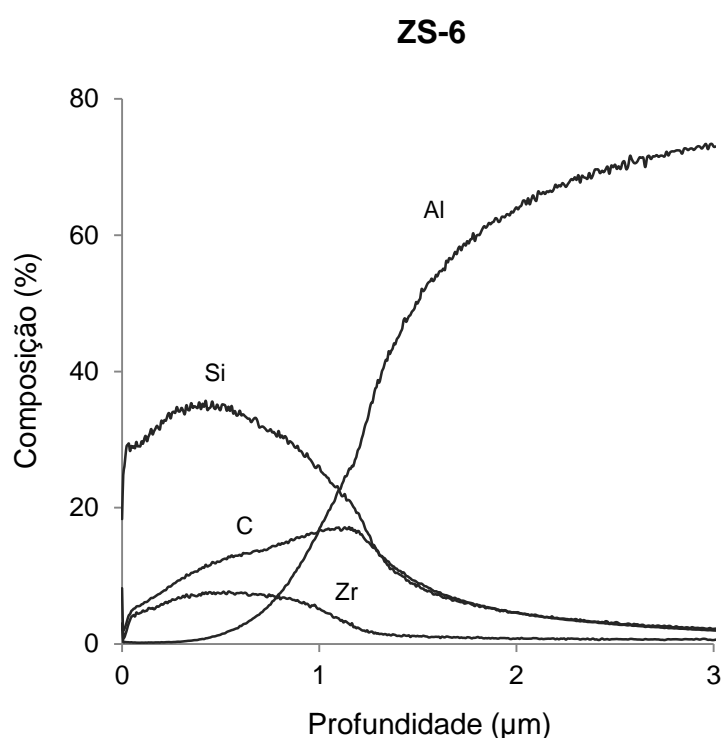


Figura 28. Perfil do revestimento ZS-6 sobre a liga de alumínio EN AW-6063.

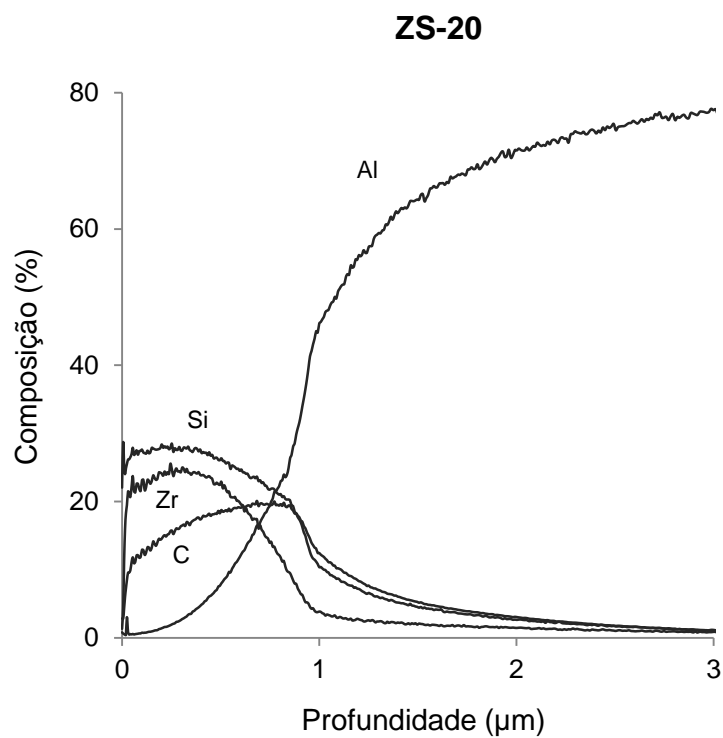


Figura 29. Perfil do revestimento ZS-20 sobre a liga de alumínio EN AW-6063.

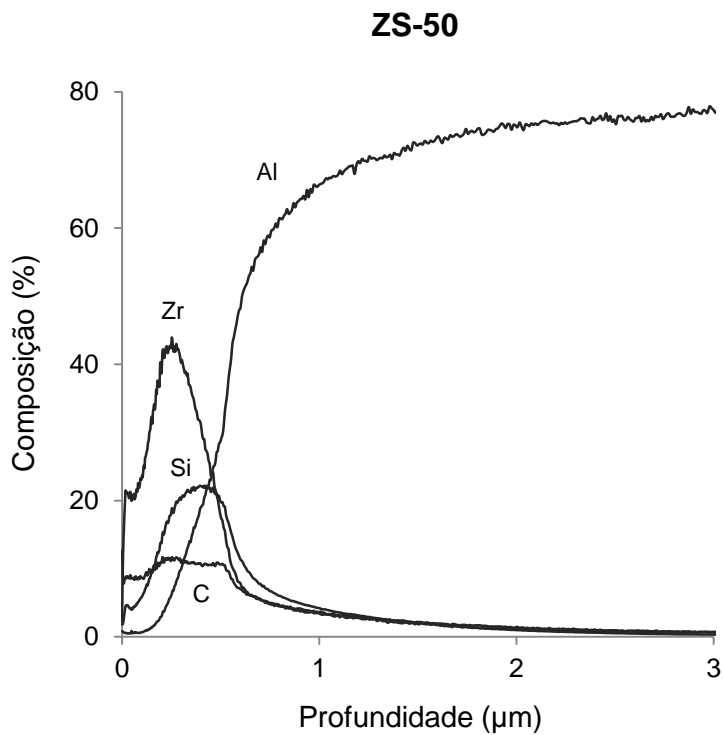


Figura 30. Perfil do revestimento ZS-50 sobre a liga de alumínio EN AW-6063.

A deposição de uma segunda camada (sol-gel de organo-siloxano) sobre a camada de ZrO_2 para formar revestimentos de dupla camada Z-S e ZCe-S permitiu um incremento da espessura total em cerca 3 vezes em relação aos revestimentos não híbridos, apenas com a camada inorgânica de ZrO_2 . Os perfis de profundidade dos revestimentos Z-S e ZCe-S (figuras 31 e 32) mostram uma evolução da distribuição das espécies semelhante ao caso dos revestimentos de mistura. As curvas do zircónio e do silício representadas indicam a presença de zircónio e silício tanto na superfície do revestimento como na superfície do substrato, não havendo diferenciação de camadas. Por outras palavras, a deposição da segunda camada pode ter resultado na quebra de ligações Zr-O-Zr da rede de ZrO_2 com consequente formação de uma nova rede com organo-siloxano, ou seja, uma rede híbrida. Desta forma, o sistema de 'dupla camada' na verdade pode tratar-se de um sistema de mistura. Novamente, a presença de cério diminuiu ligeiramente a espessura do revestimento ZCe-S ($1,26 \mu\text{m}$) quando comparado com o revestimento sem cério Z-S ($1,34 \mu\text{m}$), tal como sucedido para os revestimentos não híbridos Z e ZCe. Segundo a literatura, a presença de inibidor de cério tende a aumentar a viscosidade e portanto a espessura do sol-gel.^{12, 52, 53} No presente estudo, embora desconhecendo a viscosidade dos sol-géis, o inibidor de cério diminuiu a sua espessura, um facto também referido na literatura.²⁶ Tal redução da espessura deve-se provavelmente à densificação da rede de óxido de zircónio quando os iões de cério substituem o hidrogénio dos grupos de Zr-OH aquando da polimerização da rede de óxido de zircónio formando Zr-O-Ce (e também Si-O-Ce com a deposição da camada de organo-siloxano), fenómeno já ocorrido para redes de sílica.^{30, 54}

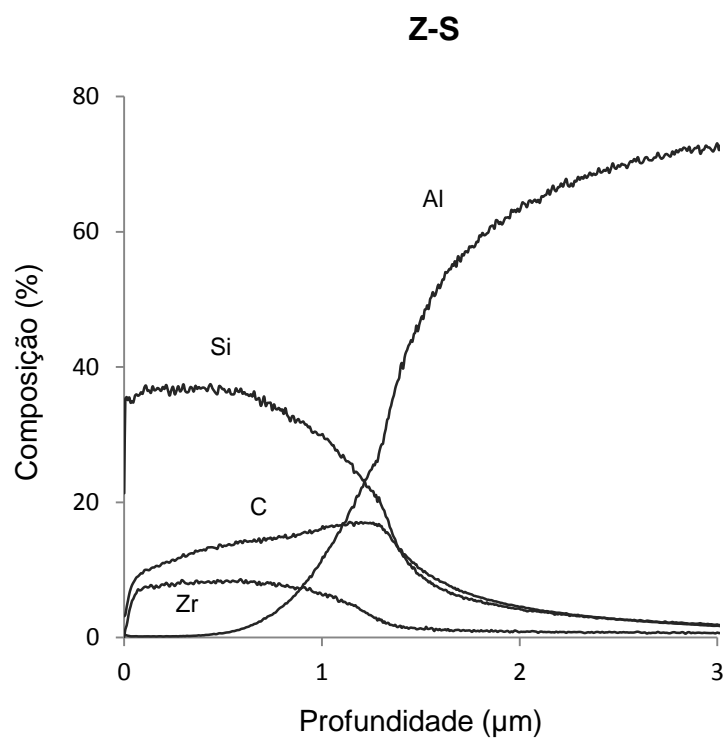


Figura 31. Perfil do revestimento Z-S sobre a liga de alumínio EN AW-6063.

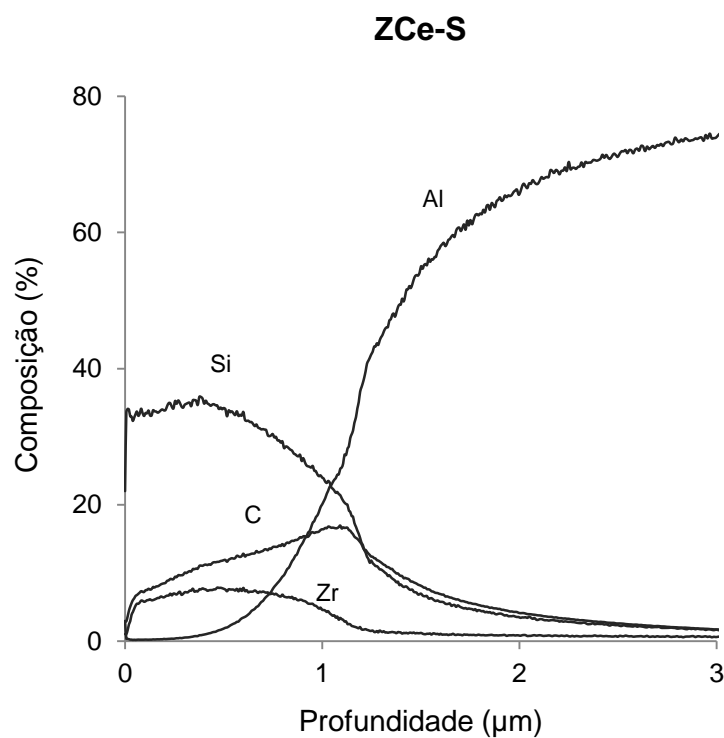


Figura 32. Perfil do revestimento ZCe-S sobre a liga de alumínio EN AW-6063.

4.3. Avaliação do comportamento à corrosão por EIS

Utilizaram-se os circuitos elétricos das figuras 33 e 34 para ajustar os dados experimentais dos ensaios de EIS e desta forma estimar o valor dos elementos dos circuitos através do *software* Gamry Echem Analyst versão 6.04.

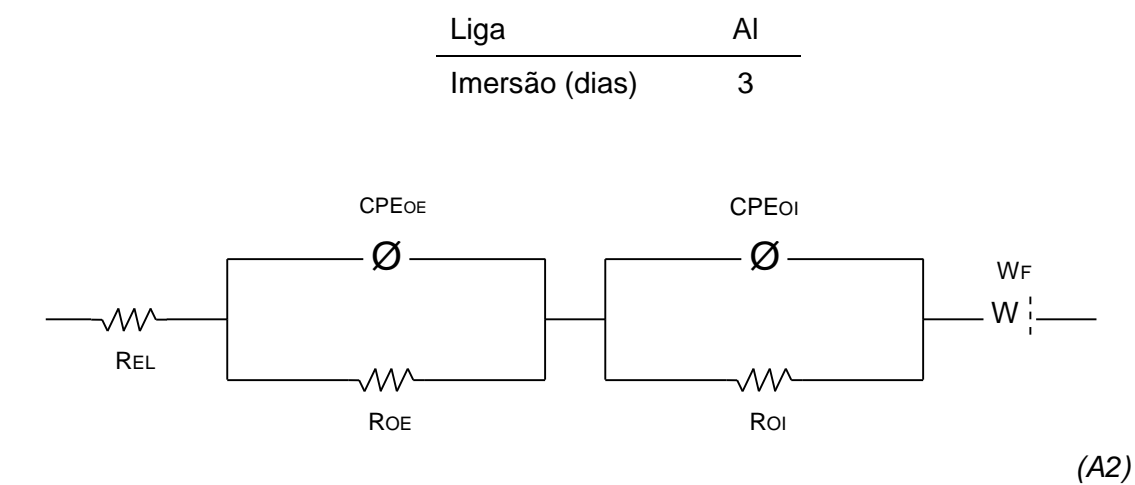
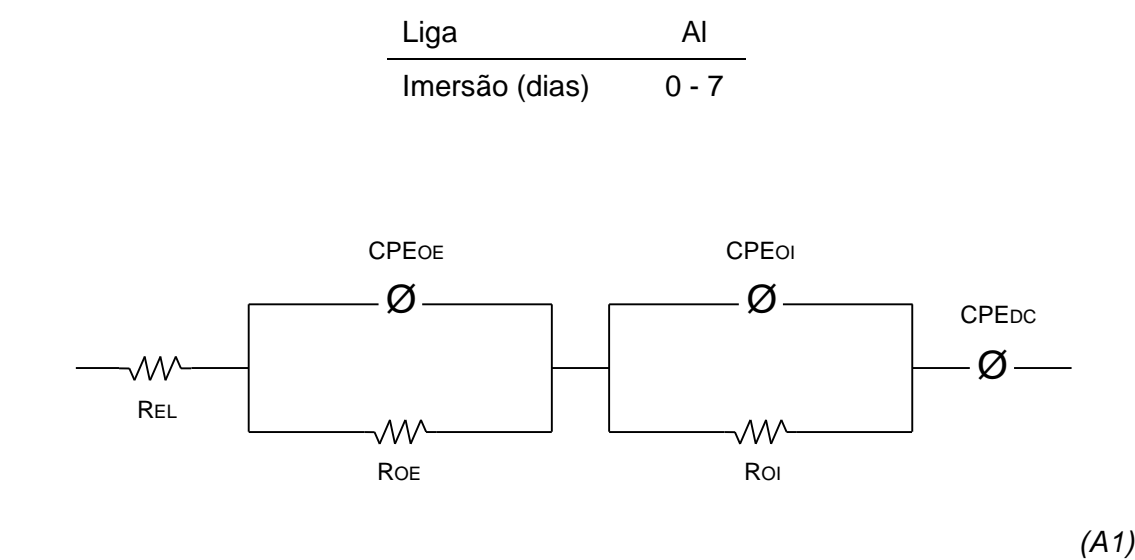
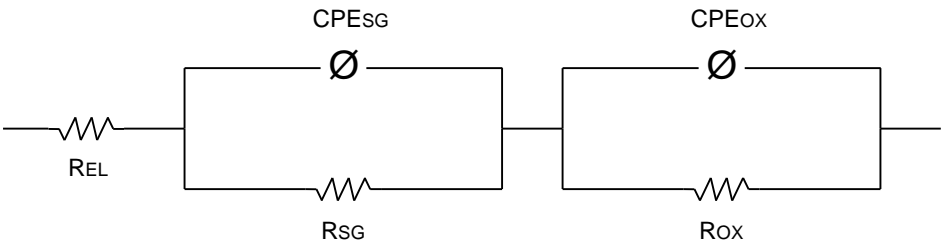


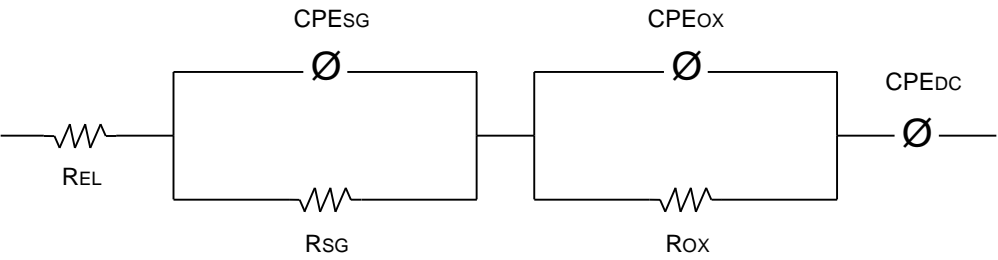
Figura 33. Circuitos elétricos usados para o ajuste dos dados experimentais para a liga de alumínio EN AW-6063.

Revestimento	ZCe	ZS-6	ZS-20	ZS-50	Z-S	ZCe-S
Imersão (dias)	0, 3, 7, 14	0,1	0	0	0, 1	0, 1



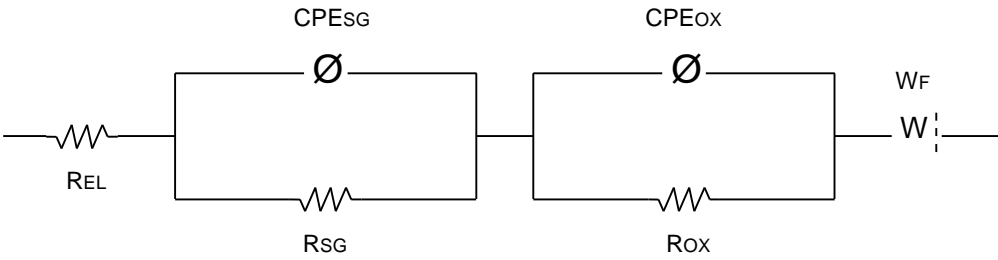
(B1)

Revestimento	Z	ZCe	ZS-6	ZS-20	ZS-50	Z-S	ZCe-S
Imersão (dias)	0 - 28	1, 21, 28	3 - 28	1 - 28	1 - 28	7 - 28	3 - 28



(B2)

Revestimento	Z	ZCe
Imersão (dias)	0 - 28	1, 21, 28



(B3)

Figura 34. Circuitos elétricos usados para o ajuste dos dados experimentais para os vários revestimentos.

Para os ensaios de EIS estava previsto testar quatro réplicas de cada amostra (dois provetes com duas réplicas cada) uma vez que os provetes foram polidos manualmente e podem apresentar uma superfície com diferente rugosidade e composição podendo originar resultados dissimilares. No entanto, devido a problemas relacionados com a sobrecorrente na célula não foi possível obter dados para as quatro réplicas com alguns provetes revestidos a ficarem danificados e sem utilidade para os restantes tempos de ensaios. A gaiola de Faraday foi substituída por outra mais pequena e conseguiu-se para os provetes que sobraram obter dados necessários para a interpretação dos dados experimentais. Para proporcionar um melhor ajuste dos dados experimentais, retirou-se pontos dispersos a baixas frequências de alguns diagramas ($|Z|$ vs ω) uma vez que as elipses da intensidade de corrente em função do potencial continham muitos pontos vermelhos, evento que indica uma sobrecorrente que pode estar relacionada com a instabilização do eléctrodo de trabalho; outros pontos dispersos a altas frequências foram também retirados uma vez que as elipses eram mal definidas devido provavelmente à ineficiente interação potenciostato-célula causada por ruídos de fontes externas no laboratório como luzes fluorescentes, computadores e seus monitores.⁵⁵ As abreviaturas nos modelos de circuitos elétricos apresentados nas figuras têm o seguinte significado:

Elementos dos circuitos:

R – resistência

CPE – elemento de fase constante
(pseudo-condensador)

W_F – elemento de fase constante
(resistência de difusão finita de espécies)

Elementos da interação amostras-eletrólito:

EL – eletrólito

OE – camada de óxidos externa

OI – camada de óxidos interna

OX – dupla camada de óxidos natural

SG – revestimento de sol-gel

DC – dupla camada elétrica

Os resultados de EIS foram obtidos para o intervalo de frequências 10^{-3} - 10^5 Hz. O número de bandas existentes nos diagramas de Bode (θ vs ω) representa o número de constantes de tempo (CPE/Resistências)²⁶ e serviu como base para modelar os circuitos elétricos necessários aos ajustes. A primeira constante de tempo pertence ao revestimento de sol-gel, a segunda constante de tempo à camada intermédia de óxidos e a terceira constante de tempo ($\omega < 0,1$ Hz) à atividade corrosiva devido à existência de poros, fissuras e zonas menos densas nos revestimentos e na camada de óxidos natural. Na generalidade do ajuste dos dados experimentais, a introdução de uma

terceira constante de tempo para os diagramas com três bandas, o software originava valores para a R_{SG} (ou R_{OE}) e para R_{OX} (ou R_{OI}) que eram pertencentes ao patamar horizontal mais à direita dos diagramas de Bode ($|Z|$ vs ω), correspondente à R_{EL} . Também era comum a atribuição de valores para a resistência de transferência de carga (não representada nos circuitos) que eram pertencentes ao patamar do revestimento sol-gel. Para evitar esses valores incoerentes para a R_{SG} (ou R_{OE}) e para R_{OX} (ou R_{OI}), removeu-se dos circuitos a resistência de transferência de carga (R_{TC}), relativa a essa terceira constante de tempo, mas manteve-se o elemento de fase constante da dupla camada elétrica da interface eletrólito-liga (CPE_{DC}). Em alguns tempos de imersão, incluiu-se outro elemento de fase constante, W_F , que indica a difusão finita de água e oxigênio e dos produtos de corrosão nos defeitos dos revestimentos de sol-gel e na camada de óxidos.^{26, 34, 56, 57} Este elemento de Warburg é incluído no circuito elétrico quando se observa no diagrama de Bode θ vs ω uma banda (ou seu início) com ângulo de fase θ igual 45° a baixas frequências ($\omega \approx 0,01$ Hz).³⁷ No entanto, alguns autores decidem incluir o elemento Warburg quando $\theta < 45^\circ$,^{56, 58} uma decisão também tomada no presente trabalho após análise dos diagramas de Bode. Este elemento surge em conjunto na constante de tempo dos processos de corrosão ($CPE_{DC}/R_{TC} + W_F$) nos circuitos elétricos⁵⁹ mas também já foi representado na constante de tempo da camada de óxidos natural sem existir a constante de tempo dos processos de corrosão²⁶ e foi o que sucedeu no presente trabalho aquando da modelação dos circuitos para ajustar os dados experimentais.

Nas figuras seguintes encontram-se os diagramas de Bode ($|Z|$ vs ω) e (θ vs ω) ao longo de 28 dias para a liga de alumínio sem revestimento e com os vários revestimentos; os diagramas são referentes a uma réplica de cada amostra; na legenda, o tempo de imersão '0' é referente às primeiras 24 h de ensaio.

Os valores referidos a seguir derivam de ajustes com os circuitos sem o elemento Warburg, uma vez que os erros dos ajustes são ligeiramente melhores do que com o elemento Warburg (anexo A.7).

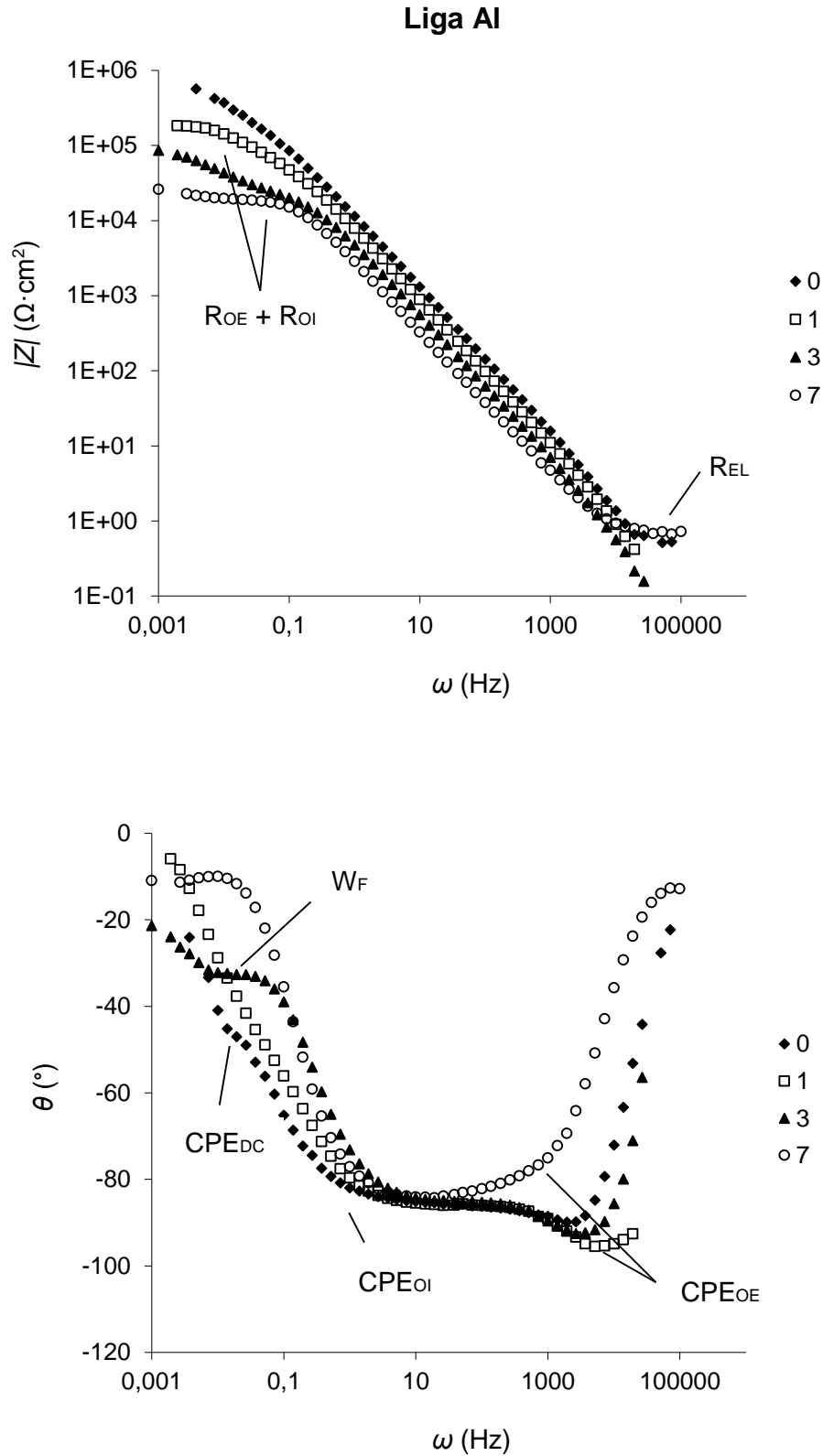


Figura 35. Diagramas de Bode do módulo de impedância e do ângulo de fase para a liga de alumínio EN AW-6063 em solução de NaCl 0,5 M durante 7 dias.

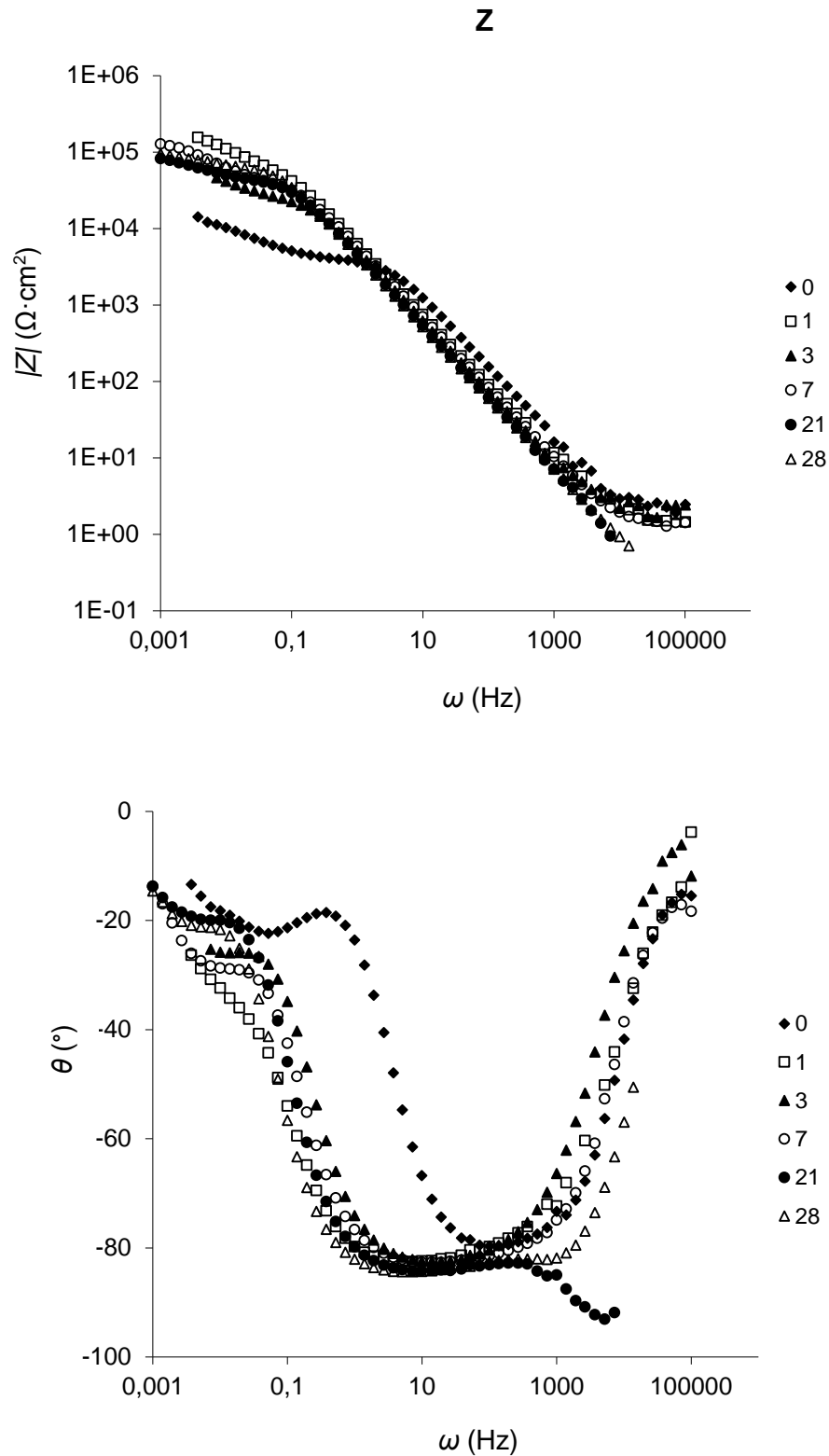


Figura 36. Diagramas de Bode do módulo de impedância e do ângulo de fase do revestimento Z em solução de NaCl 0,5 M durante 28 dias.

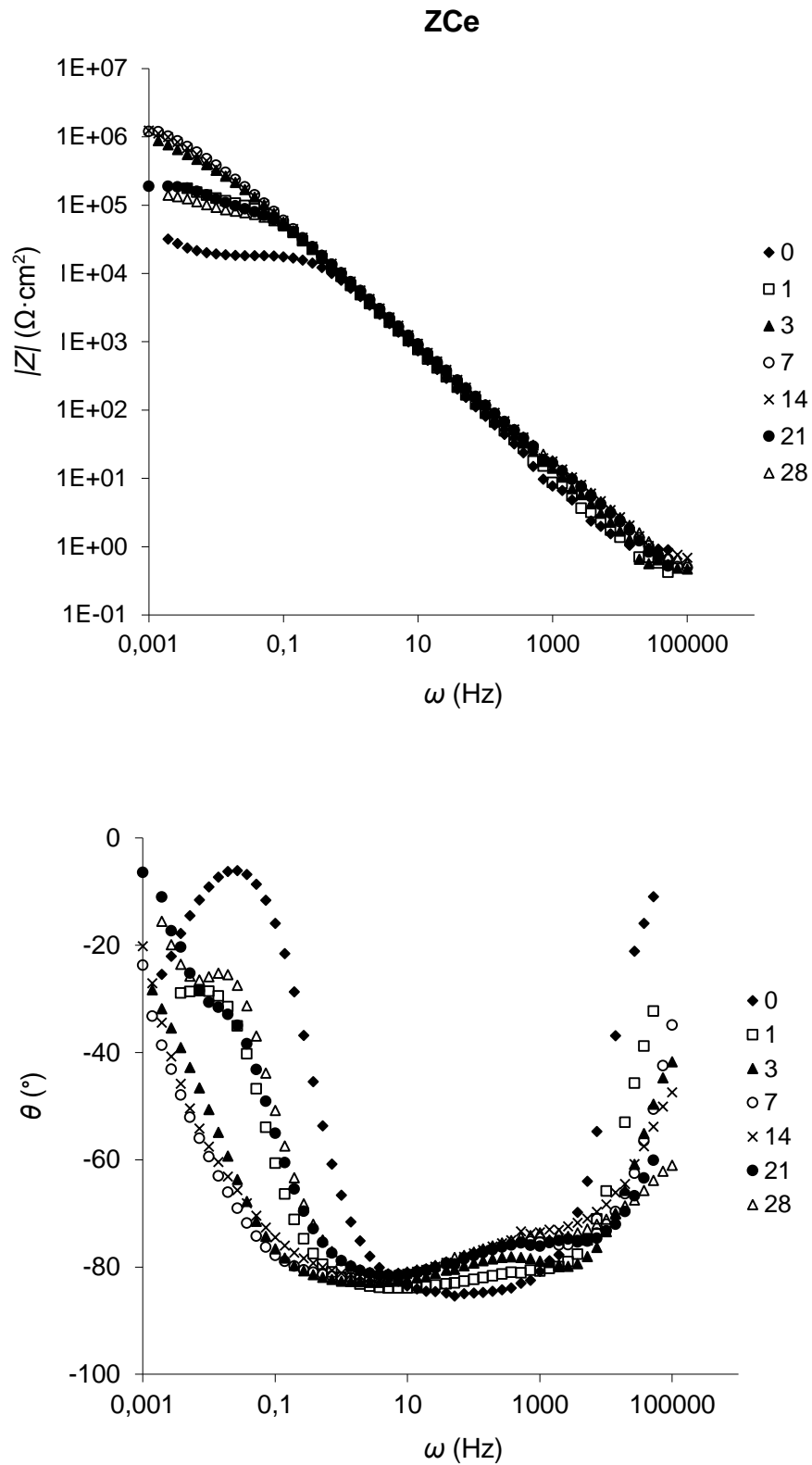


Figura 37. Diagramas de Bode do módulo de impedância e do ângulo de fase do revestimento ZCe em solução de NaCl 0,5 M durante 28 dias.

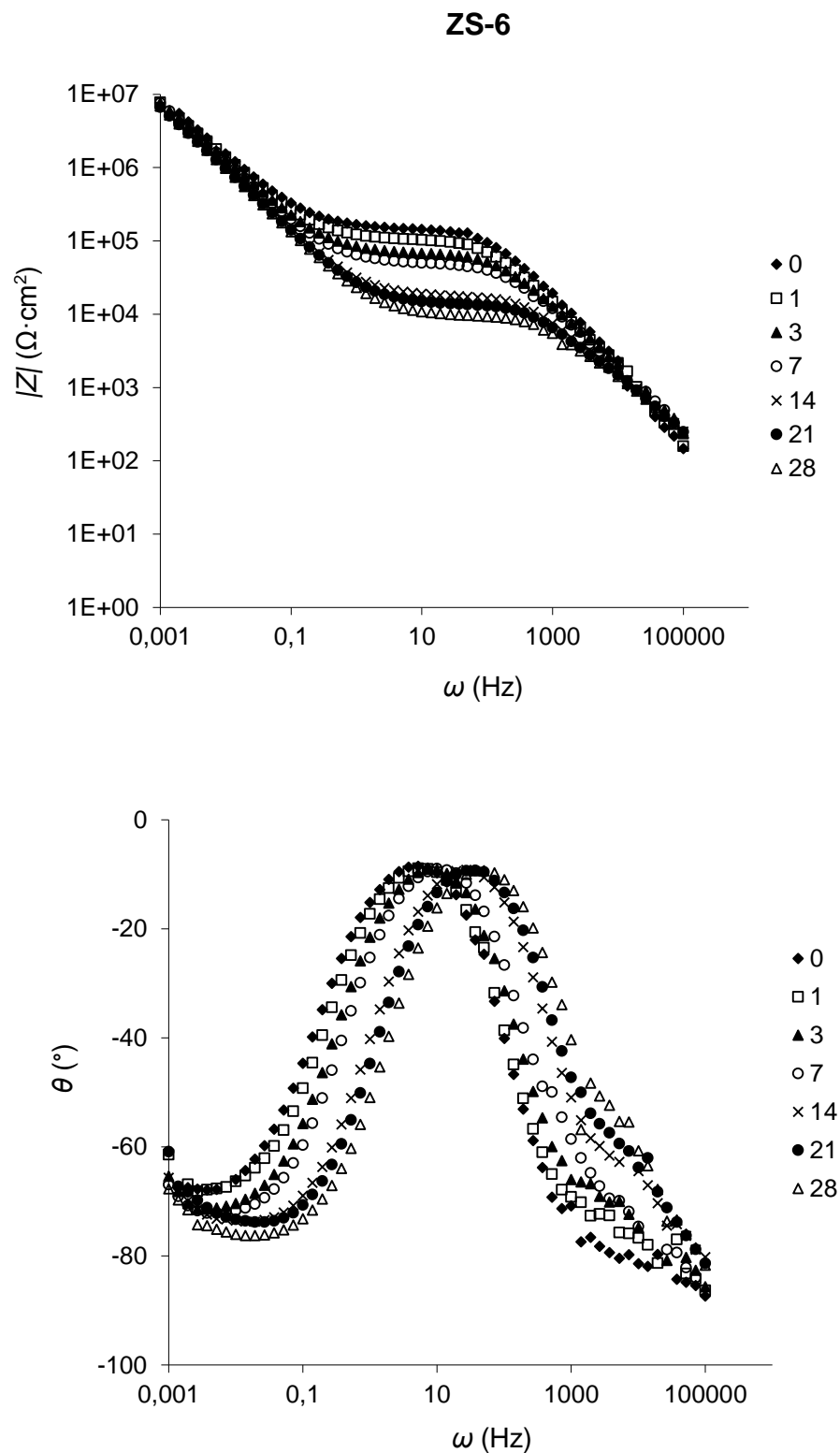


Figura 38. Diagramas de Bode do módulo de impedância e do ângulo de fase do revestimento ZS-6 em solução de NaCl 0,5 M durante 28 dias.

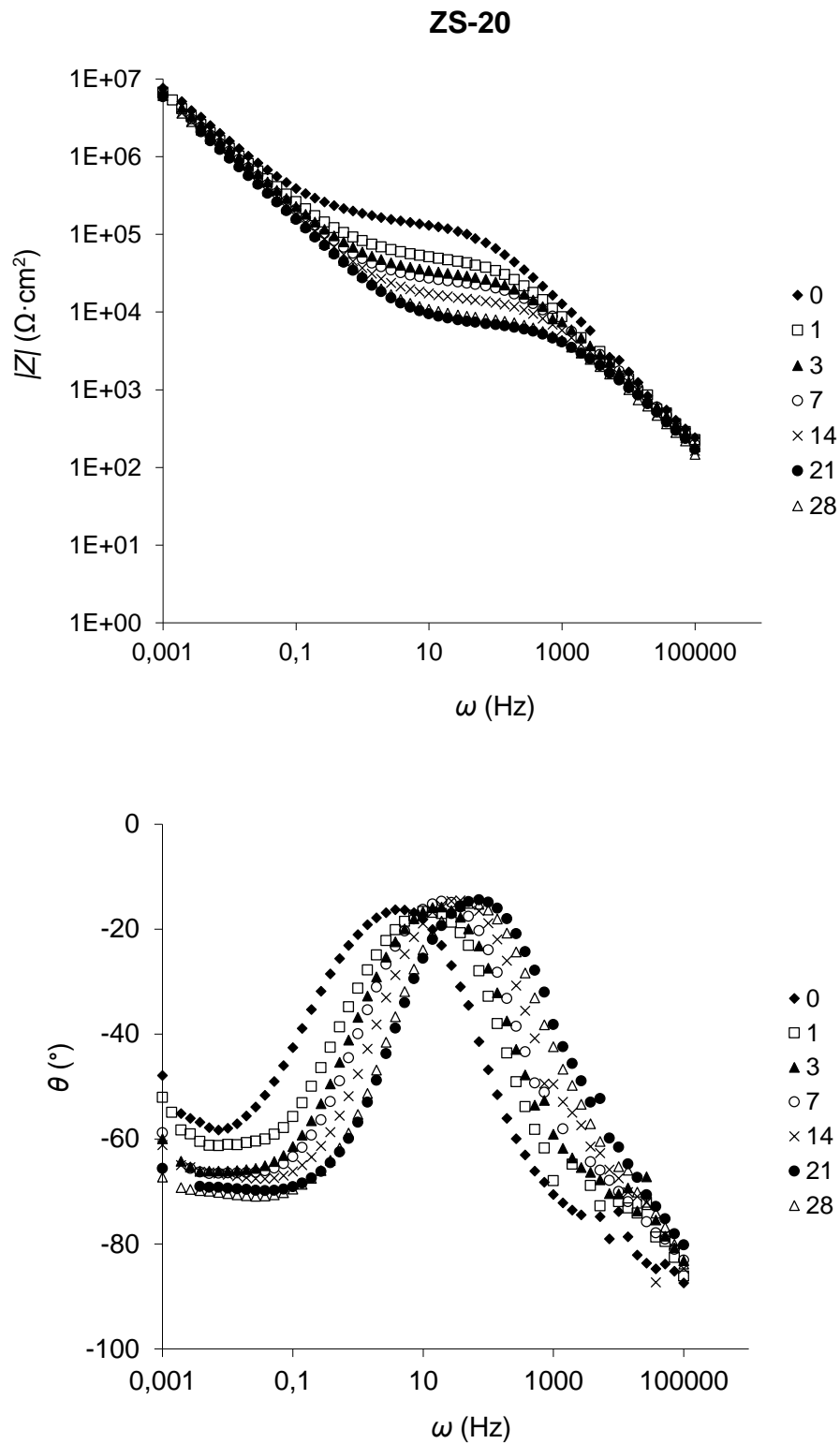


Figura 39. Diagramas de Bode do módulo de impedância e do ângulo de fase do revestimento ZS-20 em solução de NaCl 0,5 M durante 28 dias.

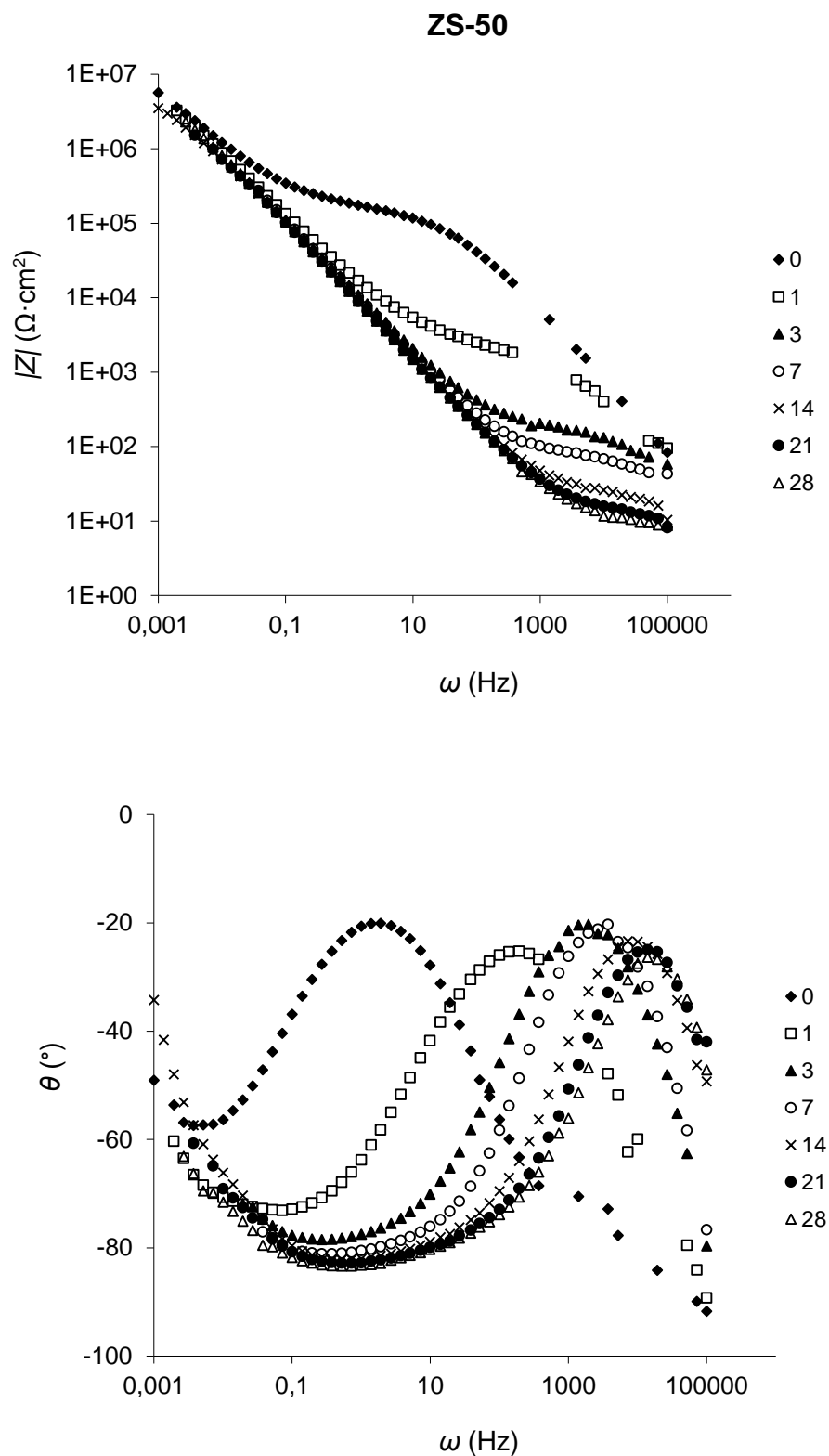


Figura 40. Diagramas de Bode do módulo de impedância e do ângulo de fase do revestimento ZS-50 em solução de NaCl 0,5 M durante 28 dias.

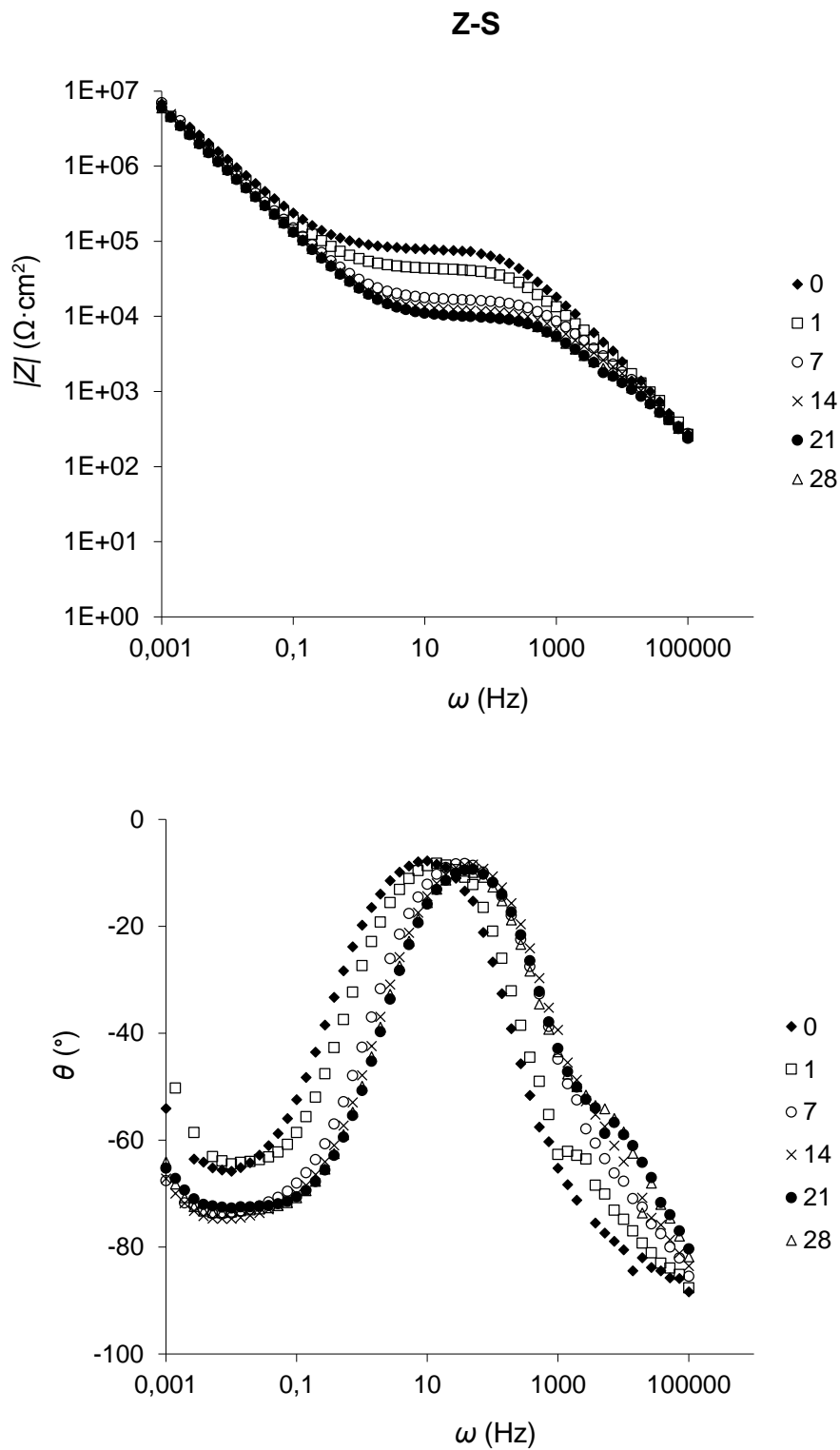


Figura 41. Diagramas de Bode do módulo de impedância e do ângulo de fase do revestimento Z-S em solução de NaCl 0,5 M durante 28 dias.

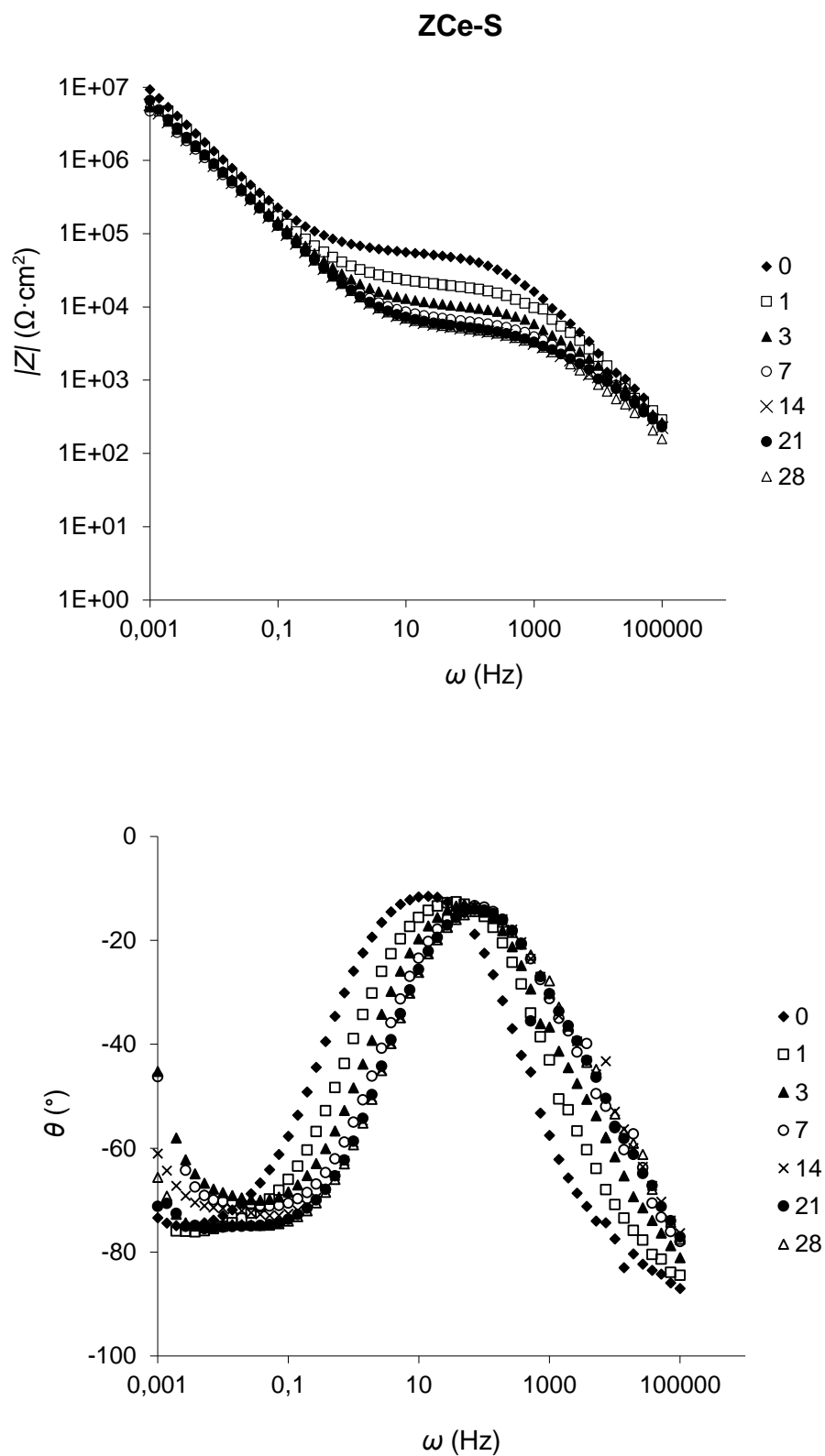


Figura 42. Diagramas de Bode do módulo de impedância e do ângulo de fase do revestimento ZCe-S em solução de NaCl 0,5 M durante 28 dias.

Para a liga de alumínio não revestida é usual surgirem duas constantes de tempo, uma a representar a camada de óxidos ($\omega > 0,1$ Hz) e outra a actividade corrosiva ($\omega < 0,1$ Hz). Desde o início do ensaio de EIS, observa-se três bandas (três $CPEs$), duas dessas bandas para $\omega > 0,1$ Hz (figura 35). Ora, uma vez que a superfície da liga de alumínio não foi revestida, assume-se que estas duas bandas correspondam à dupla camada de óxidos natural em que a primeira banda (zona mais à direita na figura 35) está para a camada externa de Al_2O_3 muito hidratada (CPE_{OE}), a segunda banda (≈ 5 Hz) para a camada interna de Al_2O_3 pouco hidratada (CPE_{OI}). Verifica-se atividade corrosiva logo após a primeira hora e até ao final do ensaio, surgindo um terceiro elemento, CPE_{DC} ou W_F . No diagrama θ vs ω do 3º dia, observa-se uma banda para $\theta = 35^\circ$. Suspeitando-se de processos de corrosão limitados por difusão (como indicado por W_F na figura 35), aplicou-se o circuito A2 em alternativa ao circuito A1 (figura 33) com um erro de ajuste aceitável ($< 1 \times 10^{-3}$), levando a crer que podem haver reações eletroquímicas na superfície da liga de alumínio (A1), bem como ocorrer difusão de espécies (A2), pelo que ambos os circuitos A1 e A2 para o diagrama do 3º dia são convenientes. Observa-se ao longo do tempo de imersão uma diminuição do valor de θ (sentido ascendente no eixo de θ) e a descida do patamar da resistência da dupla camada de óxidos de $5,57 \times 10^5$ para $2,87 \times 10^4 \Omega \cdot cm^2$, ilustrando a degradação da dupla camada de óxidos com o ingresso da água.

No caso dos revestimentos, a primeira constante de tempo corresponde ao revestimento de sol-gel, a segunda à camada de óxidos natural da liga e a terceira aos processos de corrosão.

Para o revestimento Z (figura 36), ajustou-se os dados experimentais com o circuito B2 (e B3) (figura 34). Desde o início até ao fim do ensaio de EIS foram registadas duas constantes de tempo e o elemento CPE_{DC} (ou W_F), indicando ocorrência de fenómenos de corrosão durante todo o tempo de imersão, podendo haver limitações por difusão. Houve dificuldade no ajuste dos dados experimentais devido às bandas do revestimento e da camada de óxidos não estarem bem definidas, resultando por isso valores de R_{SG} próximos dos valores de R_{ox} . Assim, os patamares correspondentes aos vários revestimentos explícitos na figura são respetivos à camada de óxidos da liga de alumínio e não ao sol-gel. Pode observar-se uma subida do patamar da R_{ox} a partir da primeira hora de imersão ($1,04 \times 10^4 \Omega \cdot cm^2$) até às 24 horas ($8,85 \times 10^4 \Omega \cdot cm^2$) indicando que a corrosão iniciou-se e os produtos de corrosão funcionaram como barreira à passagem do eletrólito. A seguir, o valor de R_{ox} diminuiu porque entretanto essa barreira contém poros ou quebrou-se,²⁶ havendo, no entanto, um aumento gradual dos valores de R_{ox} , presumindo-se nova passivação. Há a possibilidade de existir difusão finita de

espécies visto que ao ajustar-se os dados com o circuito B3 obtiveram-se valores semelhantes aos do circuito B2 e uma boa qualidade de ajuste (exemplo para o dia 7 nos anexos A.7 e A.8).

Para o revestimento ZCe (figura 37), usou-se o circuito B1 para os tempos de imersão 0, 3, 7 e 15 dias uma vez que só foram detetadas duas bandas nos diagramas de Bode e obteve-se boa qualidade de ajuste ao ajustar os dados experimentais com este circuito, não sendo detetada atividade corrosiva para estes tempos. O circuito B2 (e B3) foi usado para os tempos 1, 21 e 28, tendo sido detetadas 3 bandas (ou o seu início). Novamente, houve dificuldade no ajuste dos dados experimentais devido às bandas do revestimento e da camada de óxidos não estarem bem definidas, resultando por isso valores de R_{SG} próximos dos valores de R_{ox} . Assim, os patamares correspondentes aos vários revestimentos explícitos na figura são respetivos à camada de óxidos da liga de alumínio e não ao revestimento de sol-gel. Pode observar-se que após a primeira hora até completar 1 dia em imersão houve uma subida do patamar de R_{ox} de $1,85 \times 10^4$ para $2,18 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, significando que a corrosão também se iniciou numa fase inicial do ensaio de EIS e que a passivação levou a esse aumento como sucedido com o revestimento Z. Apesar disso, estes valores de R_{ox} são superiores quando comparados aos do revestimento Z, o que pode ser explicado com a ação inibidora do cério que com a formação de óxidos/hidróxidos de cério em conjunto com os produtos de corrosão constituem uma barreira à passagem do eletrólito. Desde o dia 1 até ao dia 14 houve um aumento dos valores de R_{ox} mas decrescendo para os dias 21 e 28 devido à quebra ou existência de defeitos da barreira dos produtos de cério e de corrosão.

Relativamente aos revestimentos de misturas ZS-6, ZS-20 e ZS-50 (figuras 38 - 40), o circuito elétrico B1 foi usado para o ajuste dos dados experimentais para a primeira hora de imersão. A existência de patamares a meio do diagrama $|Z|$ vs ω , ou seja, a (médias/altas frequências) foi atribuído ao sol-gel. Apesar de aparecer uma banda após uma hora para $\omega < 0,01$ Hz, considerou-se ser relativo à camada de óxidos e não à atividade corrosiva uma vez que para os restantes tempos até ao final dos ensaios de EIS surgiram 2 bandas não bem definidas a baixas frequências às quais atribuiu-se a camada de óxidos e a atividade corrosiva, sendo usado o circuito B2 para o ajuste. Para altas frequências, observa-se uma redução de θ (sentido ascendente no eixo de θ) com o tempo indicando o aumento da permeabilidade do sol-gel e portanto da sua capacidade ao longo do ensaio de EIS. Já nos diagramas $|Z|$ vs ω verifica-se a redução da resistência à corrosão do sol-gel com a descida dos patamares do sol-gel, sendo este evento mais notável para o revestimento ZS-50. Tal deve-se ao seu menor conteúdo orgânico de 50 % para o revestimento ZS-50 contra 94 % (ZS-6) e 80 % (ZS-

20), que tornou-o menos espesso, menos hidrofóbico e por isso mais permeável à solução eletrolítica. Tendo em atenção que nas baixas frequências há um aumento de θ e que o módulo da impedância total, $|Z|_{total}$, não varia de forma significativa, assume-se que a diminuição da resistência do sol-gel foi balanceada com o aumento da resistência da camada de óxidos (e também da transferência de carga devido à existência do elemento CPE_{DC}) para estes três revestimentos.

Quanto aos revestimentos de 'dupla camada' Z-S e ZCe-S (figuras 41 e 42), foram usados os mesmos circuitos para o ajuste tal como para os revestimentos de mistura, pois demonstraram um comportamento semelhante aos últimos.

Segue-se a interpretação da evolução dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados de EIS como o módulo da impedância total, a pseudo-capacidade e a resistência do sol-gel e da camada de óxidos natural. Exemplos de ajustes feitos encontram-se no anexo A.8. Os valores dos parâmetros indicados no texto correspondem a uma réplica de cada revestimento. Para as restantes réplicas, os valores de tais parâmetros e os erros dos ajustes encontram-se nos anexos A.1 - 6.

– *Evolução do módulo da impedância total ($|Z|_{total}$)*

Os resultados de EIS foram obtidos para o intervalo de frequências 10^{-3} Hz - 10^5 Hz. A degradação dos revestimentos com o tempo pode ser analisada pela impedância total, $|Z|_{total}$,²⁶ a impedância que corresponde à última frequência mais baixa (10^{-3} Hz). Embora tivessem sido usadas réplicas de cada revestimento nos ensaios de EIS, não foi possível adquirir $|Z|_{total}$ a 10^{-3} Hz para todos os tempos de imersão. Como tal, fixou-se a frequência mais baixa em 0,01 Hz.

De entre os revestimentos testados, aqueles que apresentaram maior degradação foram os revestimentos não híbridos Z e ZCe, pois não tinham conteúdo orgânico e já se encontravam fissurados tornando-os menos protectores contra a corrosão (figura 43). O valor de $|Z|_{total}$ de ambos aumentou após um dia de imersão devido à ingressão da água. No entanto, o revestimento ZCe consegue ser mais resistente à corrosão que o revestimento Z, sem inibidor Ce, podendo afirmar-se que o inibidor retardou a corrosão durante os primeiros 15 dias originando valores de $|Z|_{total}$ superiores em uma ordem de grandeza para o revestimento ZCe em relação ao Z, estando mesmo próximos dos revestimentos híbridos. No entanto, após esse período o valor de $|Z|_{total}$ do revestimento ZCe ($9,27 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$) tende para o do $|Z|_{total}$ do revestimento Z ($6,76 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$), sendo próximos após 28 dias de imersão, pelo que o inibidor de cério deixou de ter

efeito na proteção. Ambos conseguem superar a liga de alumínio com 7 dias de imersão ($1,97 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$).

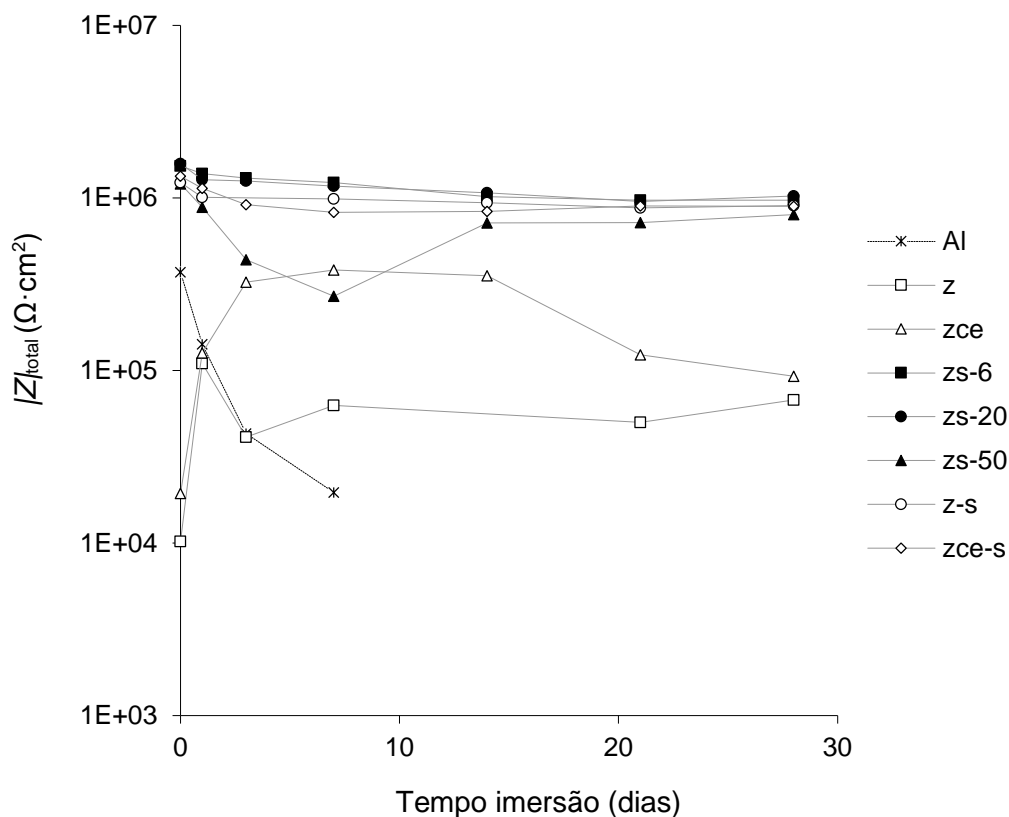


Figura 43. Evolução do módulo da impedância total, $|Z|_{\text{total}}$, para a liga de alumínio EN AW-6063 e para os revestimentos preparados.

Por outro lado, tanto os revestimentos de misturas como de 'dupla camada' têm uma evolução semelhante havendo diminuição ligeira dos seus valores de $|Z|_{\text{total}}$ ao longo dos 28 dias de imersão revelando uma degradação menos intensa comparativamente aos revestimentos não híbridos e à liga de alumínio. A exceção recai sobre o revestimento ZS-50 em que durante os primeiros 7 dias há uma redução considerável do valor de $|Z|_{\text{total}}$ chegando a ser inferior em uma ordem de grandeza em relação aos restantes revestimentos híbridos. Tal deve-se ao menor conteúdo orgânico de 50 % do revestimento ZS-50 que o torna menos espesso, menos hidrofóbico e por isso mais permeável ao electrólito. Após 7 dias: para o ZS-50 $|Z|_{\text{total}}$ é igual a $2,70 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, para o ZS-6 (94 % de conteúdo orgânico) $|Z|_{\text{total}}$ é igual a $1,23 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e para o ZS-20 (80 % de conteúdo orgânico) $|Z|_{\text{total}}$ é igual a $1,17 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Em relação

aos sistemas de 'dupla camada', para o Z-S $|Z|_{total}$ é igual a $9,88 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e para o ZCe-S $|Z|_{total}$ é igual a $8,27 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pelo que ao tratarem-se de misturas com melhores valores de $|Z|_{total}$ que o ZS-50, assume-se que o seu conteúdo de organo-siloxano deve ser superior a 50 %. Ainda nos revestimentos híbridos, a degradação nos primeiros 7 dias é ligeiramente pior para os sistemas de 'dupla camada' Z-S e ZCe-S em comparação com os sistemas de mistura com 94 % (ZS-6) e 80 % (ZS-20), mas depois desses tempos os valores de $|Z|_{total}$ de todos os revestimentos híbridos tendem a ser semelhantes e constantes ao longo do tempo. Entre os sistemas de 'dupla camada' Z-S e ZCe-S existe grande similaridade na evolução do valor de $|Z|_{total}$. Com base nesta análise da impedância total, os revestimentos sem o componente organo-siloxano, Z e ZCe, são aqueles que se degradam mais rapidamente ao longo dos 28 dias de imersão, contudo, a inclusão de organo-siloxano resultou num aumento substancial dos valores de $|Z|_{total}$.

– *Evolução da pseudo-capacidade (Q)*

A evolução da pseudo-capacidade dos revestimentos durante o tempo de imersão em soluções aquosas ilustra a rapidez de inserção da água no seu interior e a sua estabilidade hidrolítica.^{13, 27} Representou-se a pseudo-capacidade do sol-gel para os vários revestimentos (Q_{SG}) (figura 44).

A permitividade elétrica relativa dos revestimentos de sol-gel é habitualmente inferior à da água ($\epsilon_{H_2O} = 80,1$ a 20 °C) em cerca de uma ordem de grandeza,^{37, 56} pelo que a absorção da água pelos revestimentos aumenta a sua permitividade elétrica e, como consequência, aumenta a sua pseudo-capacidade. Em todas as amostras existe um aumento do valor de Q logo após 24 h. A partir das 24 h, verifica-se que a evolução de Q para a maioria dos revestimentos praticamente não se alteram havendo portanto uma certa estabilidade hidrolítica.

De entre os revestimentos híbridos, aquele que revelou um maior valor de Q_{SG} ao longo do tempo é o ZS-50 sendo mais notável após 28 dias ($Q_{SG} = 1,24 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{s}^n / \text{cm}^2$ contra $1,38 - 2,39 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{s}^n / \text{cm}^2$ dos restantes híbridos). A inserção da água foi mais fácil no revestimento ZS-50 que nos restantes híbridos por este ser menos orgânico, ou seja, é menos hidrofóbico e portanto foi mais permeável à entrada da água. Destaca-se que os valores de Q relativos ao revestimento ZCe-S ainda que sejam sempre ligeiramente superiores aos valores de Q do revestimento Z-S, observa-se uma estabilização hidrolítica no ZCe-S ao contrário do que se passa para o revestimento Z-S em que há uma tendência para o incremento de Q. Isto pode significar que os iões de

cério apesar de contribuírem para a espessura do sol-gel e eventualmente terem originado poros aumentando assim a permeabilidade do sol-gel poderão eventualmente ser benéficos para proteção anticorrosiva a longo termo.

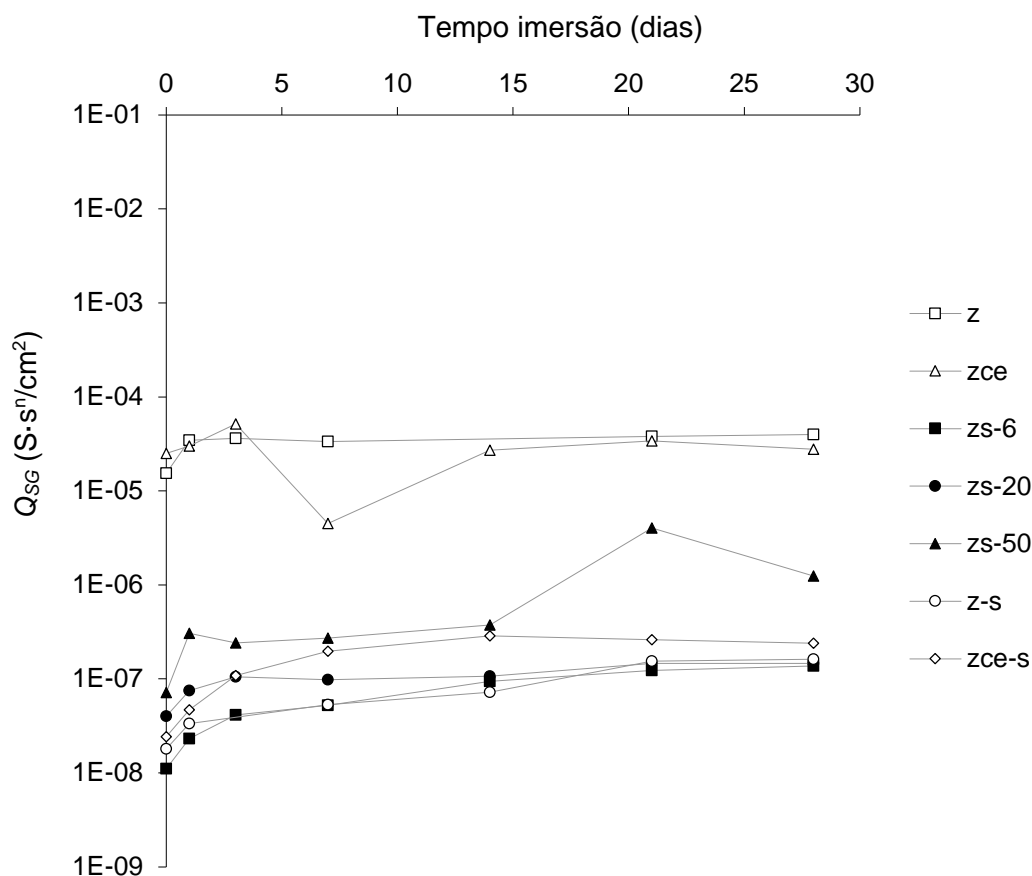


Figura 44. Evolução da pseudo-capacidade do sol-gel, Q_{SG} , para os vários revestimentos.

Comparou-se também a evolução da pseudo-capacidade da camada de óxidos natural (Q_{ox}) de todos os revestimentos incluindo a liga sem revestimento (figura 45). Nos revestimentos com inibidor, o parâmetro Q_{ox} é relativo à camada de óxidos natural da liga e também aos óxidos/hidróxidos de cério eventualmente formados devido à ação inibidora dos íons de cério que reagem com os hidróxidos da redução da água nas regiões catódicas da liga.^{26, 56} Para a liga de alumínio não revestida, o valor de Q_{ox} aumentou rapidamente em duas ordens de grandeza de $5,83 \times 10^{-5}$ para $6,30 \times 10^{-3}$ S·s/cm² após 7 dias. Para o revestimento ZCe, após uma 1 hora de imersão, o valor de Q_{ox} ($4,6 \times 10^{-3}$ S·s/cm²) é superior ao do Z ($6,45 \times 10^{-4}$ S·s/cm²), devido talvez a uma perturbação da ligação entre o sol-gel e a camada de óxidos natural, causada pela presença de íons de cério, a razão para que o acesso da água à camada de óxidos

natural seja mais facilitada. Apesar disso, observa-se que o valor de Q_{ox} para o revestimento de ZCe decresceu rapidamente até ao 7º dia possivelmente devido à formação de óxidos/hidróxidos de cério na camada de óxidos natural, permitindo atenuar a passagem da água nessa camada. Após esse período, a inserção da água na camada de óxidos natural para ambos os revestimentos Z e ZCe começou a aumentar com a mesma rapidez ao longo do tempo com os valores de Q_{ox} para o revestimento Z a serem superiores aos do ZCe em uma ordem de grandeza (no fim de 28 dias: $1,93 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{s}^n/\text{cm}^2$ para o Z e $1,65 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{s}^n/\text{cm}^2$ para o ZCe). É possível afirmar que o inibidor de cério contribuiu para melhorar a ação anticorrosiva do revestimento ZCe quando comparado ao revestimento não dopado Z cuja permeabilidade à água foi maior. Em relação aos revestimentos de mistura, existe um incremento súbito do valor de Q_{ox} do 3º ao 7º dia. A camada de óxidos natural do revestimento ZS-6 até ao 7º dia é das menos permeáveis. No entanto, após esse período, de entre os sistemas de mistura, a camada de óxidos natural do ZS-6 tornou-se mais permeável até ao final dos 28 dias (com valor de Q_{ox} de $7,5 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{s}^n/\text{cm}^2$ para o ZS-6 contra $8,97 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{s}^n/\text{cm}^2$ para o ZS-20 e $1,54 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{s}^n/\text{cm}^2$ para o ZS-50) devendo-se possivelmente à menor compatibilidade da camada de óxidos para com um maior número de ligações com o silício, facilitando o ingresso da água. Após o 7º dia e durante o restante período de ensaio, o ingresso da água na camada de óxidos natural não aumentou havendo portanto estabilidade hidrolítica.

Quanto aos revestimentos de 'dupla camada', a evolução de Q_{ox} é semelhante e não existem diferenças significativas entre estes e os revestimentos de mistura ZS-20 e ZS-50.

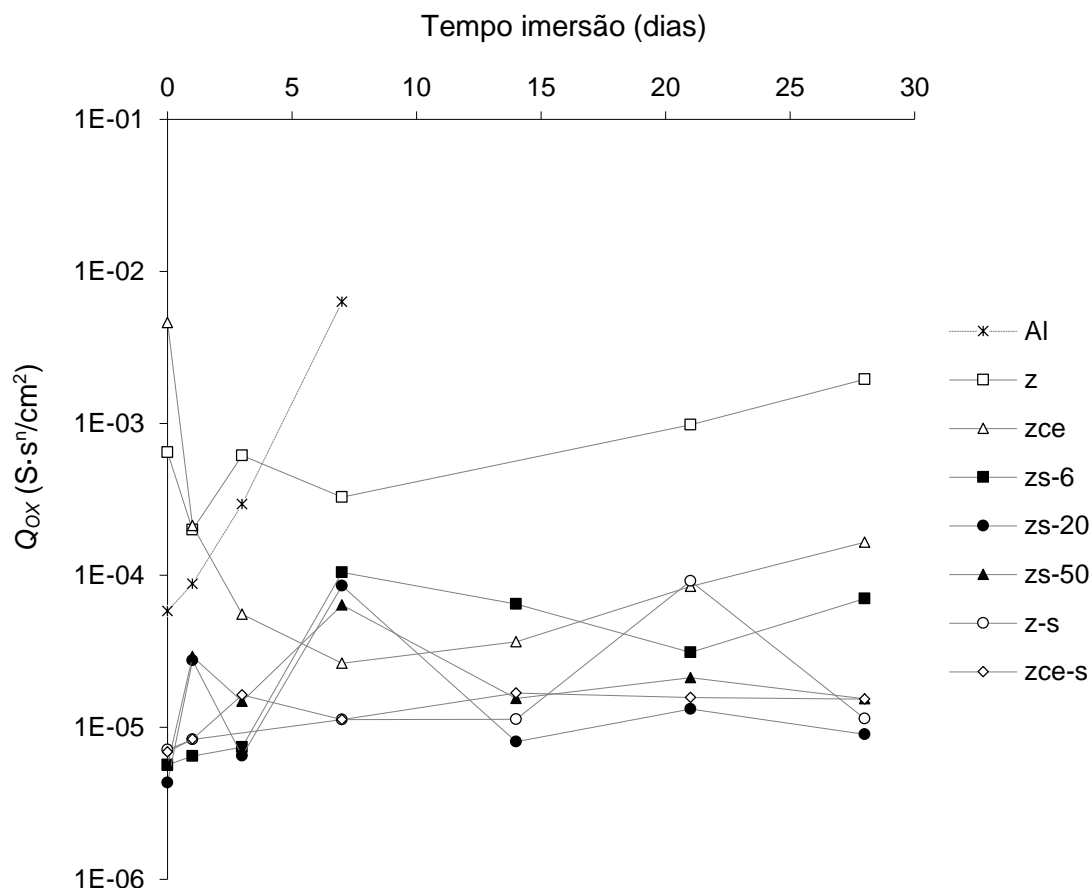


Figura 45. Evolução da pseudo-capacidade da camada de óxidos, Q_{ox} , para a liga de alumínio EN AW-6063 e para os vários revestimentos.

– *Evolução da resistência (R)*

A evolução da resistência dos revestimentos durante o tempo de imersão ilustra as suas propriedades de barreira e a sua estabilidade. A contribuição da resistência do sol-gel (R_{SG}) (figura 46) deve-se ao desenvolvimento de vias iónicamente condutoras provocadas pela fissuração e porosidade existente nos revestimentos de sol-gel.³⁴

Decidiu-se não representar a evolução do parâmetro R_{SG} para os revestimentos Z e ZCe pela dificuldade no ajuste dos dados experimentais em que resultava valores de R_{SG} próximos dos valores de R_{ox} e também pela dificuldade de estimar visualmente os valores nos diagramas de Bode obtidos. Contudo, com base na evolução de Q_{SG} para estes revestimentos não híbridos Z e ZCe que apresentaram valores claramente superiores comparativamente aos restantes revestimentos, é provável que os valores de R_{SG} sejam inferiores aos dos outros revestimentos, portanto, inferiores a $1 \times 10^3 \Omega \cdot cm^2$. De acordo com a figura 46 houve uma redução dos valores de R_{SG} , traduzindo-se numa redução das propriedades de barreira e da estabilidade dos revestimentos.

Entre os híbridos, pode verificar-se ao longo do tempo de imersão que houve um decréscimo abrupto dos valores de R_{SG} para o revestimento ZS-50 (de $1,37 \times 10^5$ para $9,30 \Omega \cdot \text{cm}^2$) explicando a queda da evolução de $|Z|_{\text{total}}$ visível na figura 43, denunciando-o como aquele que tem menores propriedades de barreira, aliás como já explícito anteriormente pelos seus valores de Q_{SG} superiores aos dos restantes híbridos. Com inferior conteúdo orgânico (50 %), este revestimento permite maior desenvolvimento de caminhos iónicamente condutores em relação aos restantes híbridos. No que diz respeito aos sistemas de 'dupla camada', não deixa de ser importante de referir que ao longo do tempo de imersão os valores de R_{SG} para o revestimento ZCe-S são ligeiramente inferiores ($5,24 \times 10^4$ - $4,90 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$) quando comparados com o revestimento sem inibidor Z-S ($7,63 \times 10^4$ - $1,10 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$), porém, importa referir que este comportamento foi oposto para outras réplicas (anexo A.4), não existindo portanto diferenças entre estes revestimentos.

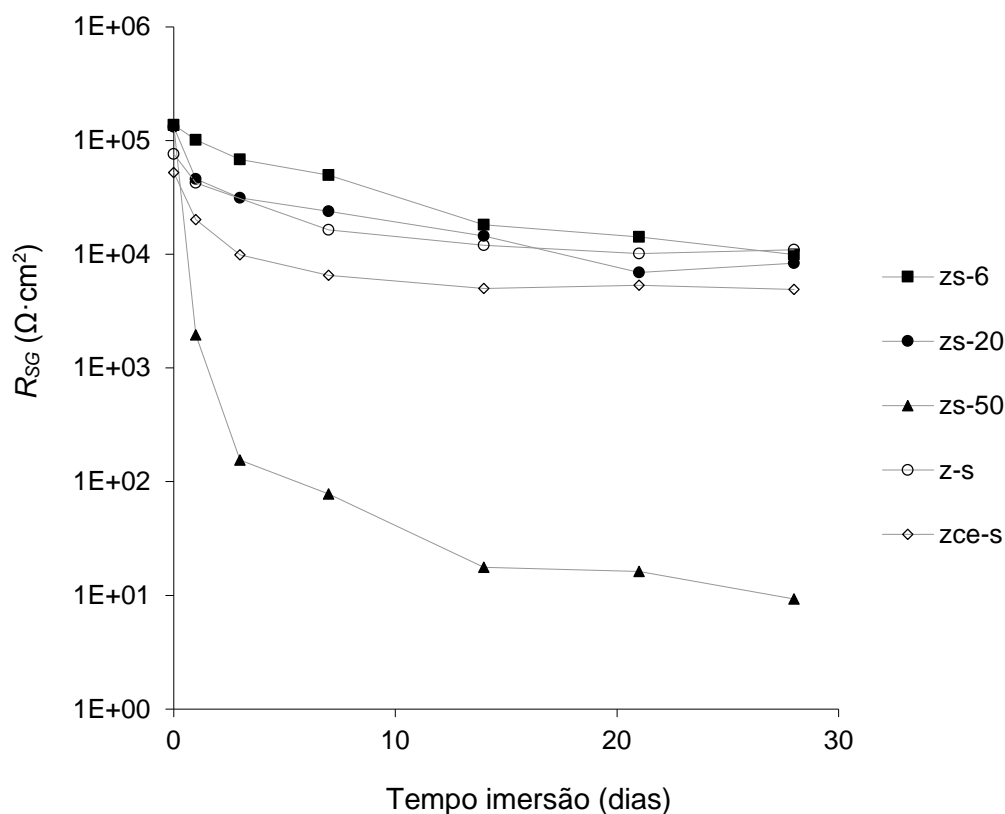


Figura 46. Evolução da resistência do sol-gel, R_{SG} , para os vários revestimentos.

A resistência ao nível da camada de óxidos natural (R_{ox}) também foi sujeita a análise (figura 47). Mais uma vez, para os revestimentos com inibidor, este parâmetro contabiliza também a camada de óxidos/hidróxidos de cério pela ação inibidora do cério

aquando do ataque de espécies corrosivas. Para efeitos de comparação, representaram-se os valores de R_{ox} para a liga de alumínio sem revestimento. Relativamente aos não híbridos, o revestimento ZCe mostrou ter uma camada de óxidos natural mais resistente que a do revestimento Z principalmente até ao 7º dia de imersão ($1,03 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para o ZCe e $9,74 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para o Z) – eventualmente o inibidor de cério consegue preencher alguns defeitos da camada de óxidos natural aumentando assim a sua acção de barreira contra a corrosão com a formação de óxidos/hidróxidos de cério. Após 28 dias, o valor de R_{ox} do revestimento ZCe ($1,26 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) é o dobro do valor do revestimento Z ($6,27 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$). A evolução de R_{ox} para os revestimentos não híbridos mostra que a sua camada de óxidos natural é menos resistente que nos revestimentos híbridos, derivado das fissuras previamente existentes e da menor hidrofobicidade por parte dos não híbridos possibilitando maior acesso da água à camada de óxidos natural. Quanto aos revestimentos híbridos, ocorreu uma redução das suas propriedades de barreira logo após a primeira hora de imersão. Aqueles com a camada de óxidos menos resistente são os revestimentos ZS-6 e ZS-50 sendo inferiores em uma ordem de grandeza (10^6) em relação aos outros híbridos ZS-20, Z-S e ZCe-S (10^7).

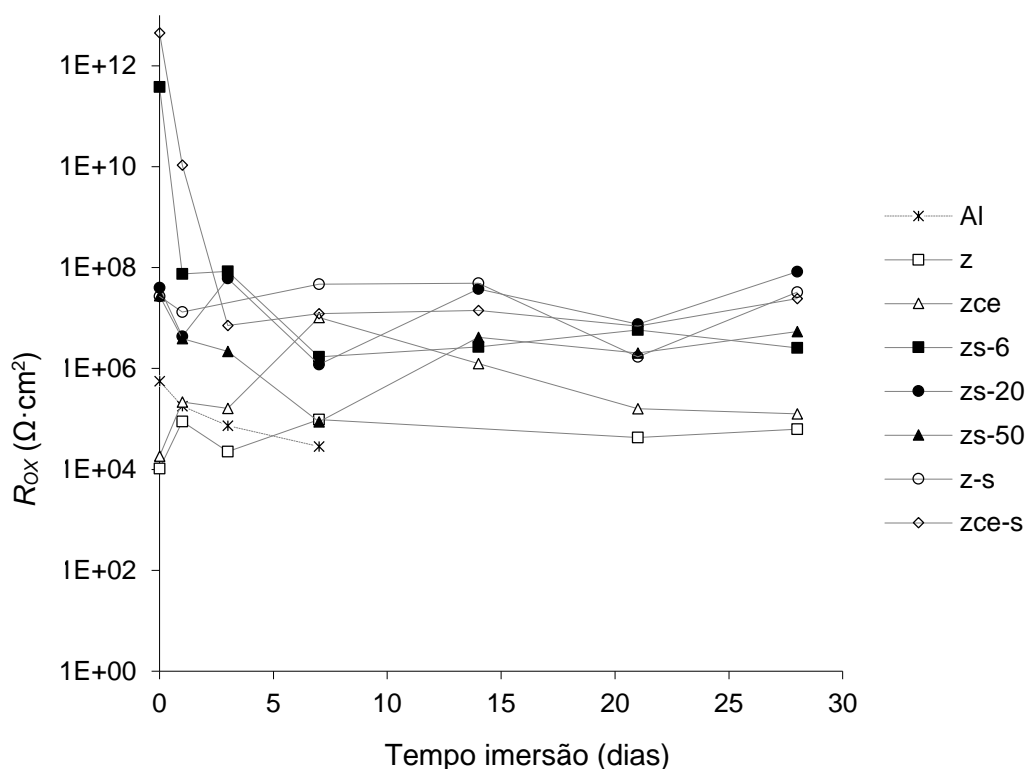


Figura 47. Evolução da resistência do sol-gel, R_{ox} , para a liga de alumínio EN AW-6063e para os vários revestimentos.

Em resumo, de acordo com os circuitos elétricos usados para o ajuste dos diagramas de Bode, os revestimentos não foram capazes de resistir à corrosão até ao final dos ensaios de EIS. Durante a atividade corrosiva não ocorreu o fenómeno de difusão de Warburg nos revestimentos híbridos ao contrário do que sucedeu para os não híbridos e para liga não revestida. Os revestimentos com propriedades de barreira mais fracas foram os não híbridos. É notório que a presença do componente organo-siloxano resulta numa melhoria significativa na proteção anticorrosiva. A variação do conteúdo orgânico num revestimento híbrido de mistura revela que um excesso de organo-siloxano (ZS-6) permite melhores propriedades de barreira do sol-gel contra a corrosão, no entanto a camada de óxidos torna-se mais frágil ao ataque de espécies corrosivas. A introdução do inibidor de cério no revestimento inorgânico de óxido de zircónio (ZCe) melhora as propriedades de barreira tornando-o mais resistente à corrosão quando comparado com aquele não dopado (Z). Contudo, se incluído num revestimento híbrido de 'dupla camada' (ZCe-S) não contribui para uma melhoria da proteção anticorrosiva. Os revestimentos com melhor desempenho contra a corrosão foram o ZS-20, Z-S e ZCe-S com mais de 50 % de organo-siloxano, pois uma % inferior a esta resulta numa degradação rápida do revestimento (ZS-50). Apesar de uma degradação inicial para todos revestimentos, parece haver depois uma certa estabilidade hidrolítica quer do sol-gel quer da camada de óxidos devido provavelmente à formação de produtos de corrosão e óxidos/hidróxidos de cério que também funcionam como barreira contras as espécies agressivas.

Em todas as amostras observaram-se fissuras, destacamento e delaminação do revestimento ao fim de 28 dias de imersão em solução de NaCl 0,5 M sendo identificado cloro nas zonas sem revestimento como exemplificam as figuras seguintes.

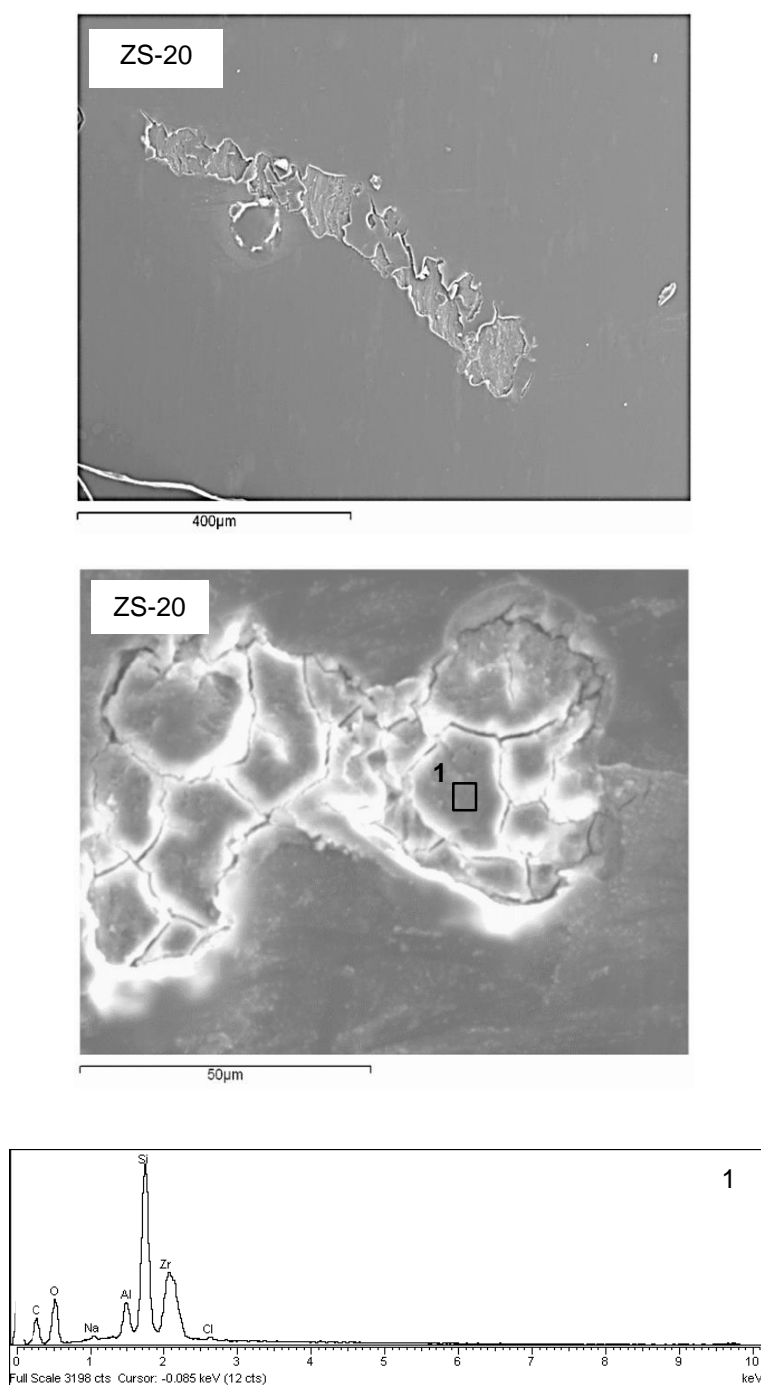


Figura 48. Imagens SEM e espectro EDS do revestimento ZS-20 após 28 dias de imersão em solução de NaCl 0,5 M.

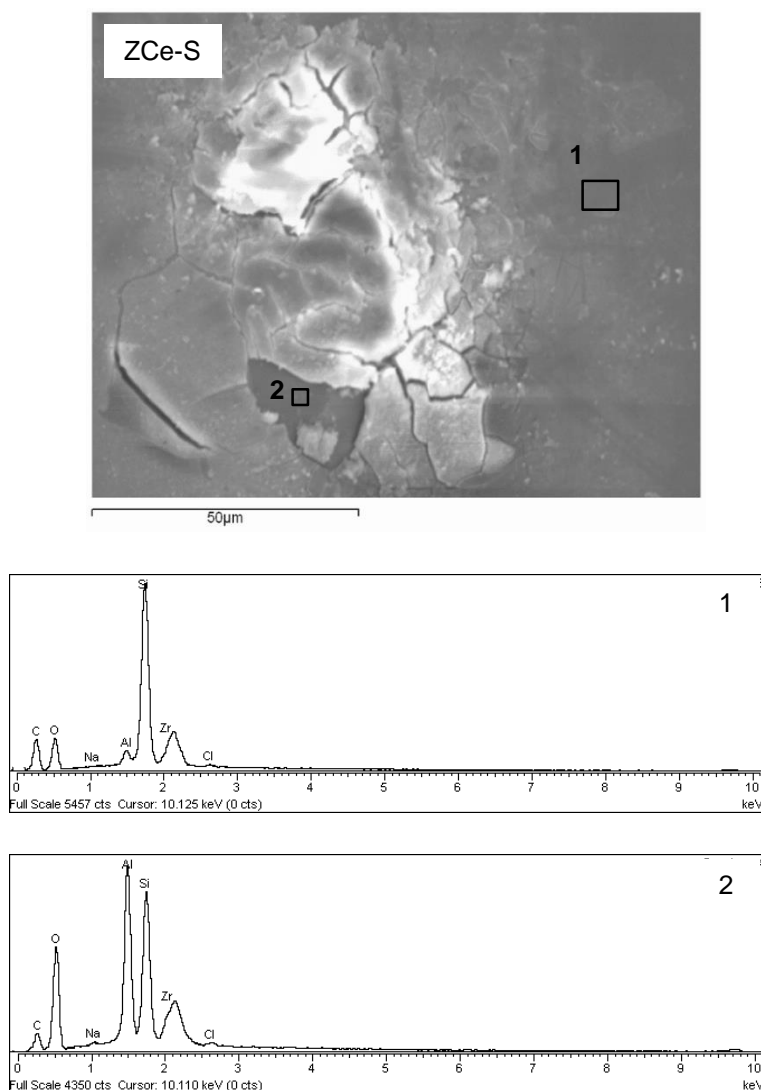


Figura 49. Imagem SEM e espectros EDS do revestimento ZCe-S após 28 dias de imersão em solução de NaCl 0,5 M.

4.4. Avaliação do comportamento à corrosão por NSS

O ensaio de EIS permite uma análise quantitativa da proteção à corrosão ao contrário do ensaio de NSS. Apesar disso, além do ensaio de EIS ser um método dispendioso em termos de equipamento também pode exigir muito tempo de interpretação de dados complexos.⁶⁰ Quanto ao ensaio de NSS, não cria as condições suficientes para simular um ambiente real exterior devido por exemplo à ausência da radiação UV. O ensaio de NSS ainda é largamente usado e a experiência das indústrias

aponta que por exemplo 1000 h de ensaio podem equivaler a 10 anos de vida à exposição real. Além disso, também já existem câmaras que combinam o nevoeiro salino com a radiação UV para uma simulação mais realista.⁶¹

Os provetes de liga de alumínio não revestido e os provetes revestidos foram submetidos ao ensaio de NSS com necessidade de cumprir o limite de horas de ensaio, ou seja, as 1000 h (42 dias), para que se houvesse alterações visíveis a olho nú em todas as amostras (tabela 7). Os provetes foram fotografados ao longo do ensaio de NSS (figura 50), mas por não ser possível distingui-los quanto aos sinais de corrosão pelas fotografias só se apresentam as fotografias para os dias 14 e 42.

Após o primeiro dia de ensaio de NSS, ocorreu um escurecimento da liga de alumínio, tratando-se da sua oxidação causada pela atmosfera da câmara de nevoeiro salino. Não se observou alterações para os revestimentos, a não ser uma picada para o revestimento Z-S causada por defeito pontual do sol-gel, não ocorrendo propagação de picadas ou outro tipo de degradação que fosse visível.

Após 3 dias, para a liga de alumínio observou-se cerca de 7 pontos negros evidentes, sendo indício de corrosão por picada.⁶² Esses pontos negros podem representar a formação de $\text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})_6$ a partir da oxidação do alumínio.⁶³ Não se observou alterações nos restantes revestimentos.

No final da primeira semana, observaram-se além de pontos negros na liga de alumínio também três pontos brancos característicos da corrosão por picada (sais de $\text{Al}(\text{OH})_3$) que surgiram no lugar de anteriores pontos negros, podendo ser resultado da decomposição de $\text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})_6$.⁶³ Os revestimentos Z e ZCe começaram a oxidar-se. O escurecimento foi mais intenso para o revestimento ZCe do que para o revestimento Z, devido provavelmente à existência de maior número de defeitos na sua rede de sol-gel causada pela presença do inibidor de cério. Não se observou alterações nos restantes revestimentos.

Após 14 dias, para a liga de alumínio foram observados mais pontos negros e também propagação da corrosão em forma de manchas brancas. As primeiras manchas brancas para os revestimentos Z e ZCe também apareceram. Houve alterações também no revestimento ZS-6, apresentando vários filamentos finos de dimensão muito pequena (< 2 mm) difundidos por toda a área exposta, sendo sinal de corrosão filiforme. Este é um tipo de corrosão que começa numa ponta ou defeito do revestimento formando filamentos com uma cabeça ativa e uma cauda de produtos de corrosão e ocorre sob filmes orgânicos (com espessura inferior a 100 μm) que protegem o alumínio. A sua ocorrência na liga de alumínio é favorecida por uma atmosfera muito húmida (75 - 95

%) e temperaturas entre 20 e 40 °C, parâmetros ambientais que se enquadram no ensaio de NSS. O revestimento ZS-6, por ter conteúdo essencialmente orgânico (94 %) e espessura de cerca 1,21 μm ($< 100 \mu\text{m}$), foi suscetível à corrosão filiforme. Entretanto, não se observou alterações nos restantes revestimentos.

A partir do 15º dia e até ao final do ensaio de NSS, observou-se uma extensão das manchas brancas por quase toda a área da liga de alumínio e dos revestimentos Z e ZCe. Após 35 dias, os revestimentos ZS-20, Z-S e ZCe-S apresentaram os primeiros sinais de corrosão como indica a tabela 7. Quanto aos revestimentos de mistura, apesar de ter sido contado apenas um filamento no revestimento ZS-20, a corrosão filiforme parece desenvolver-se mais tarde no revestimento ZS-20 que no ZS-6 por o primeiro já conter menos % de conteúdo orgânico (80 %) tornando-se mais resistente a este tipo de corrosão, mas, no entanto, sofreu corrosão por picada ao contrário do revestimento ZS-6. Observou-se que o revestimento ZS-50 evidenciou pontos negros com mesmo aspeto que aqueles para a liga de alumínio mas apenas após 35 dias de ensaio de NSS. O revestimento ZS-50 por ter ainda menos conteúdo orgânico (50 %) do que os revestimentos ZS-6 e ZS-20 não apresentou corrosão filiforme durante todo o ensaio de NSS, mas sofreu corrosão por picada no final do ensaio. Quanto aos revestimentos de 'dupla camada' Z-S e ZCe-S, por eventualmente se tratarem de misturas com mais de 50 % de conteúdo orgânico suspeitou-se por visualização o olho nú que também foram suscetíveis à corrosão filiforme, porém, através da análise SEM confirmou-se a existência de filamentos para o revestimento Z-S e de picadas para o ZCe-S.

Tabela 7. Registo das inspeções visuais da superfície dos provetes expostos ao nevoeiro salino durante 1000 h.

Dias	Liga Al	Z	ZCe	ZS-6	ZS-20	ZS-50	Z-S	ZCe-S
1	escurecimento	-	-	-	-	-	1 picada *	-
3	pontos negros	-	-	-	-	-	-	-
7	pontos negros e brancos	escurecimento	escurecimento +	-	-	-	-	-
14	manchas brancas	manchas brancas	manchas brancas	filamentos	-	-	-	-
21					-	-	-	-
28	extensão de manchas brancas				extensão de manchas brancas	-	-	-
35		1 filamento picadas	pontos negros			filamentos	filamentos ?	
42								

* Verificou-se uma picada após um dia de ensaio atribuída ao defeito do revestimento; não ocorreu propagação de picadas ou outro tipo de degradação que fosse visível a olho

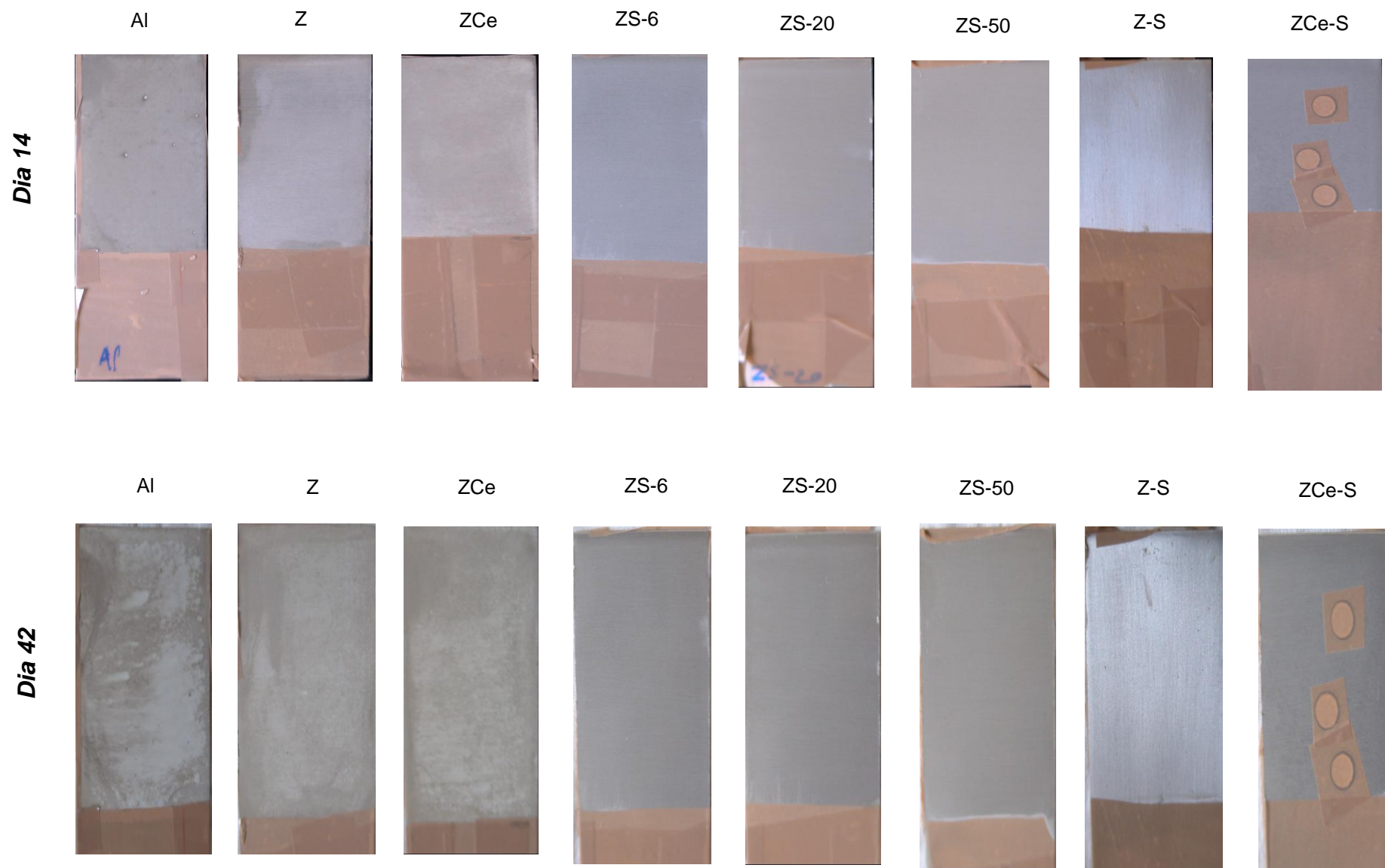


Figura 50. Imagens dos provetes após 14 e 42 dias de ensaio em nevoeiro salino neutro.

O aspeto da superfície dos provetes após 1000 h de ensaio de NSS foi examinado usando um microscópio estereoscópico OLYMPUS SZH. A superfície da liga de alumínio contém picadas e uma tonalidade branca típica de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (figura 51). Os revestimentos Z e ZCe, já fissurados antes de qualquer ensaio, revelam também uma tonalidade branca existindo fissuração a partir da zona da picada (figura 51). Através da técnica SEM-EDS confirmou-se ao redor da zona da picada a existência de fissuras (figura 52) onde há maior quantidade de cloro e alumínio em comparação com outra zona da superfície (tabela 8). O revestimento ZS-6 contém vários filamentos e não foram detetadas picadas mesmo com observação por SEM (figuras 51 e 53). O revestimento ZS-20 contém algumas picadas e um filamento (figura 51) não tendo sido detetados outros. O revestimento ZS-50 não apresenta filamentos mas contém pontos negros (figura 51), podendo tratar-se de picadas. Através da visualização por SEM, o revestimento ZS-50 fissurou durante o ensaio de NSS, não possui filamentos e os pontos negros visíveis a olho nú correspondem mesmo a picadas (figura 54). O revestimento Z-S possui filamentos visíveis a olho nú, confirmando-se a sua existência pela análise SEM (figura 55). Quanto ao revestimento ZCe-S suspeitou-se que este continha filamentos tanto a olho nú como por microscopia ótica (figura 51) mas tratam-se na verdade de picadas com arrastamento tendo sido detetados os elementos cloro e alumínio nas massas à direita de uma picada pela técnica de SEM-EDS (figura 56). Os revestimentos híbridos, ZS-6, ZS-20, Z-S e ZCe-S como se apurou, não se fissuraram durante o ensaio de NSS apesar dos defeitos originados.

Resumindo, os revestimentos não híbridos Z e ZCe só resistiram uma semana revelando suscetibilidade à corrosão por picada. A presença de 50 % de organo-siloxano (ZS-50) na rede inorgânica permite retardar o aparecimento dos pontos negros (picadas) até 35 dias de ensaio de NSS em comparação com os revestimentos Z e ZCe, sendo clara a importância do organo-siloxano nas propriedades de barreira do sol-gel. Porém, 50 % de organo-siloxano conferiu menor coesão ao revestimento híbrido ZS-50 em relação aos restantes híbridos já que foi o único a fissurar no ensaio de NSS. Um excesso de conteúdo orgânico (94 %) relativo ao ZS-6 permitiu o desenvolvimento de corrosão (filiforme) em 14 dias em comparação com os restantes híbridos em que só corroeram mais tarde (35 dias). Os revestimentos ZS-6 e Z-S resistiram à corrosão por picada durante as 1000 h de ensaio mas foram suscetíveis à corrosão filiforme, já os revestimentos ZS-20, ZS-50 e ZCe-S resistiram à corrosão filiforme mas sofreram corrosão por picada. Os revestimentos com melhor proteção à corrosão em geral pelo ensaio de NSS foram o ZS-20, Z-S e ZCe-S, conseguindo resistir até aos 35 dias, um período superior ao período máximo que os revestimentos de sol-gel inorgânicos e

híbridos, contendo inibidores ou não, geralmente conseguem resistir (21 dias).^{30, 43, 56, 64, 65}

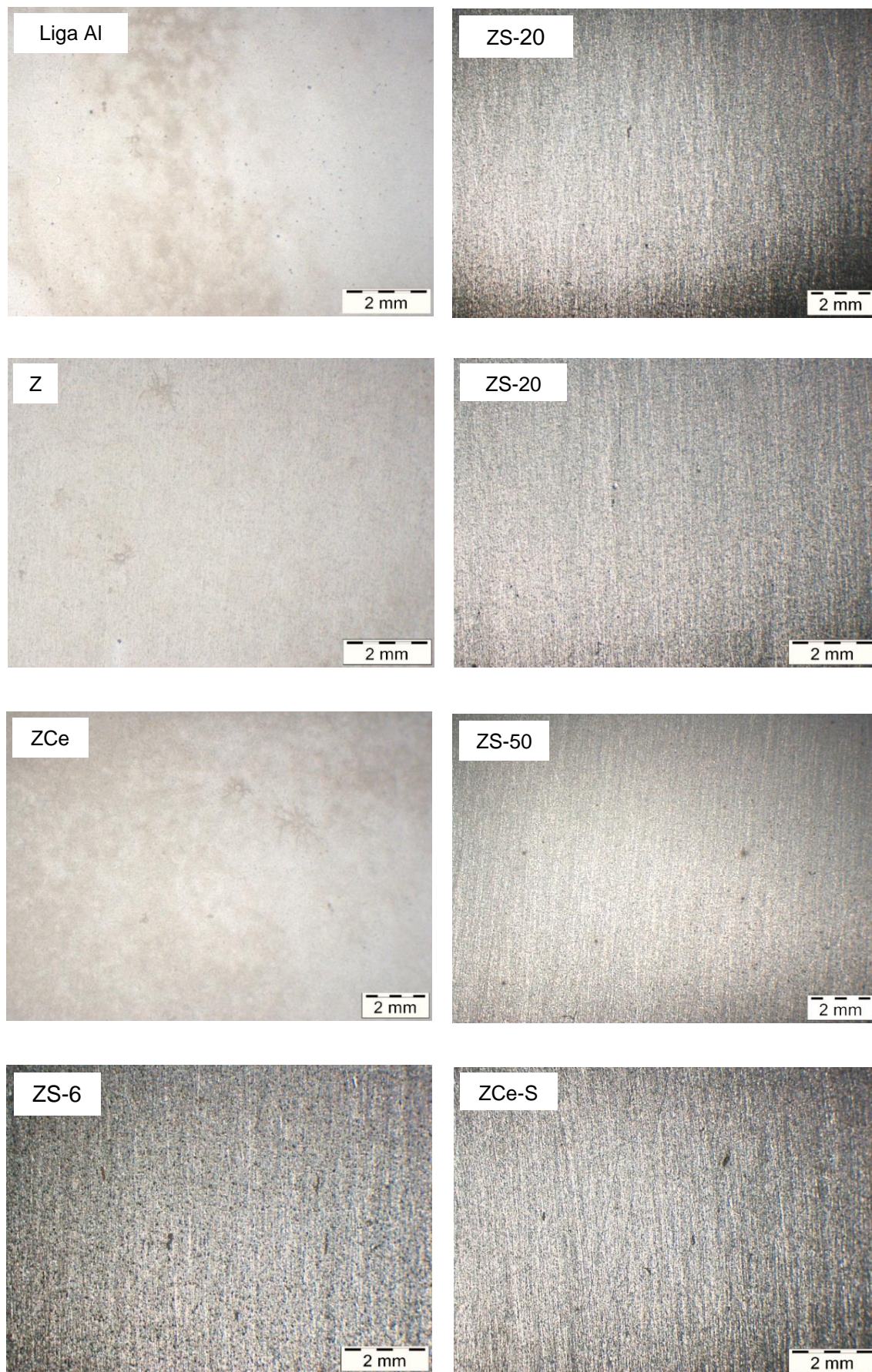


Figura 51. Micrografias MO da liga de alumínio e dos revestimentos após 1000 h de ensaio de NSS.

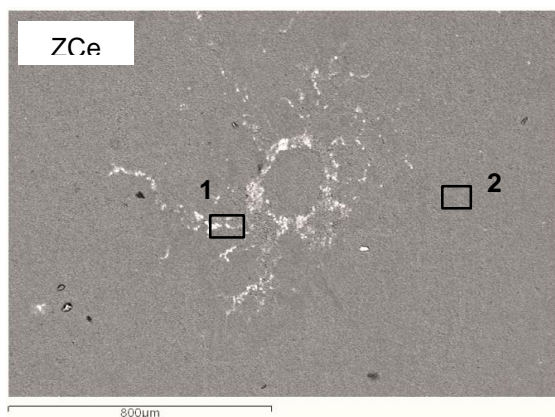


Figura 52. Micrografia SEM do revestimento ZCe após 1000 h de NSS.

Tabela 8. Composição elemental por EDS do revestimento ZCe após 1000 h de NSS.

zona	Al	O	Zr	Na	Cl	Ce
1 (fissura)	36,21	46,49	15,64	0,35	1,31	0
2 (revestimento)	31,56	49,88	16,14	0,37	0,56	1,49

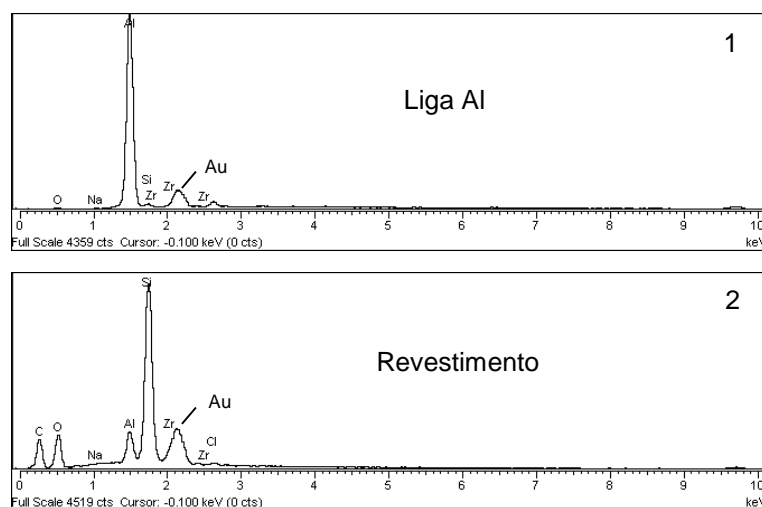
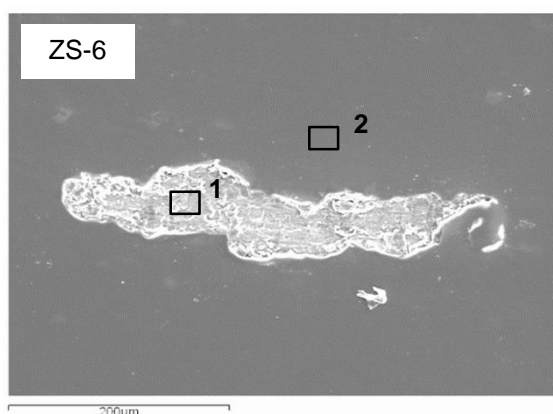


Figura 53. Micrografia SEM e espectros EDS do revestimento ZS-6 após 1000 h de NSS.

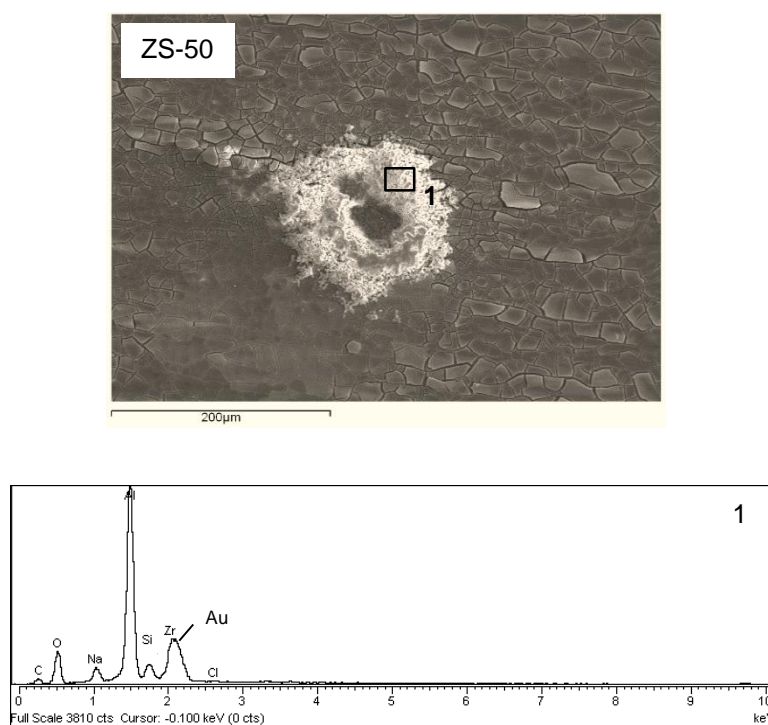


Figura 54. Micrografia SEM e espectros EDS do revestimento ZS-50 após 1000 h de NSS.

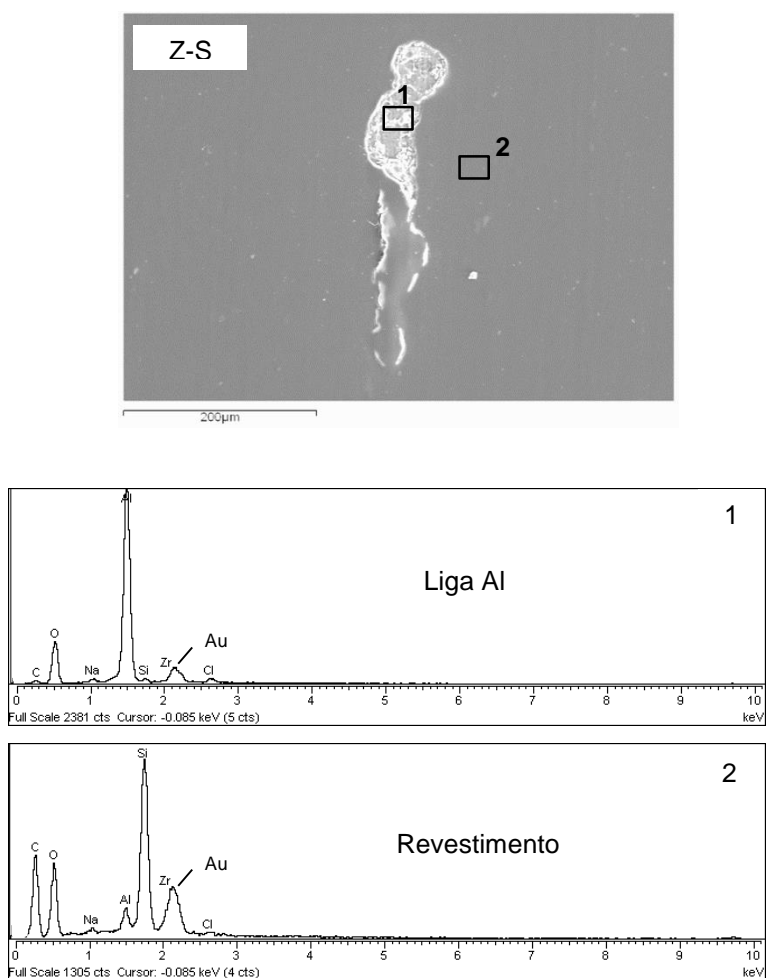


Figura 55. Micrografia SEM e espectros EDS do revestimento Z-S após 1000 h de NSS.

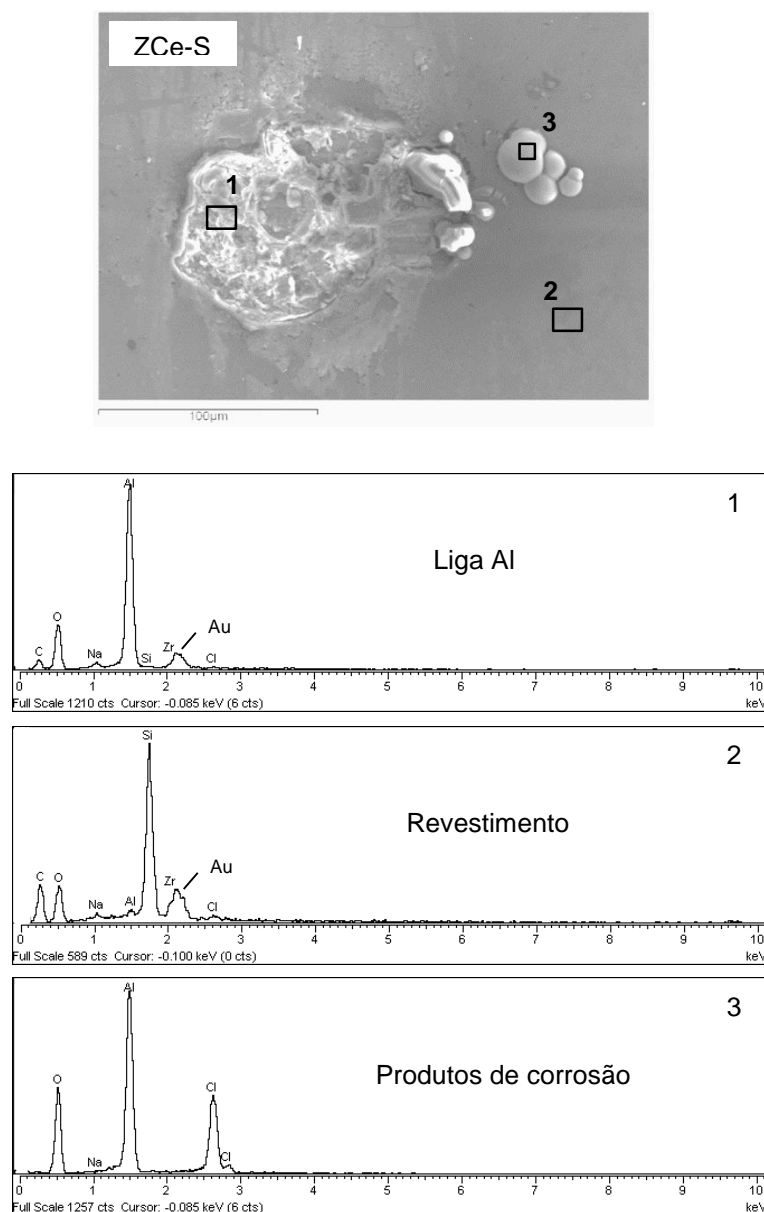


Figura 56. Micrografia SEM e espectros EDS do revestimento ZCe-S após 1000 h de NSS.

No sentido de comparação do comportamento à corrosão, o revestimento ZS-20, cuja superfície da liga de alumínio foi polida manualmente, foi comparado sob mesmas condições dos ensaios de EIS e NSS com um revestimento otimizado de composição equivalente (ZS-20') mas cuja superfície da liga previamente polida mecanicamente com pasta de diamante até 1 μm.³⁴ Após 28 dias de ensaio de EIS, a resistência do sol-gel do revestimento ZS-20 foi ligeiramente inferior à do ZS-20³⁴, mas foi muito mais resistente ao ensaio de NSS (tabela 9).

Tabela 9. Comparação de resultados dos ensaios de EIS e NSS para um mesmo revestimento sobre a liga de alumínio polida por dois métodos diferentes.

Revestimento	Polimento	EIS ($R_{SG} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$)	NSS (1 ^{os} sinais corrosão (dias))
ZS-20	manual	$9,2 \times 10^3$	35
ZS-20 ³⁴	mecânico	$1,1 \times 10^4$	14

Após a análise dos resultados dos ensaios de EIS e NSS, os revestimentos com melhor desempenho contra a corrosão foram o ZS-20, Z-S e ZCe-S. O revestimento ZS-50 foi mais suscetível à corrosão no ensaio de EIS que o ZS-6, porém, foi o ZS-6 mais suscetível no ensaio de NSS porque o seu muito maior conteúdo orgânico tornou-o mais débil a um ambiente térmico.

4.5. Aderência e resistência à fissuração

Realizou-se o teste de dobragem nas amostras após terem sido submetidas ao ensaio de NSS. Para comparação das amostras dobradas foi efectuada a sua observação por SEM para uma mesma ampliação (figura 57). As amostras não fissuradas durante o ensaio de NSS (ZS-6, ZS-20, Z-S e ZCe-S) fissuraram com a dobragem.

O revestimento ZCe já se encontrava fissurado mesmo antes do ensaio de NSS. Pelo espectro da zona 1 (figura 58), o revestimento separou-se da liga de alumínio deixando-a desprotegida. O incremento da intensidade da banda do oxigénio da zona 2 para a zona 3 revestimento (zona 3) diz respeito aos produtos de corrosão como o $\text{Al}(\text{OH})_3$. Todos os híbridos à exceção do ZS-50 apresentam menor fissuração, ou seja, maior flexibilidade e portanto maior aderência, realçando-se o revestimento ZS-20 que possui fissuras pouco abertas comparativamente aos outros. Entre os revestimentos de mistura, foi no ZS-6 (figuras 57 e 59) que ocorreu maior separação do revestimento da liga do que no ZS-20 (figura 57 e 60) e no ZS-50 (figuras 57 e 61) o que significa que um maior número de ligações Al-O-Si em relação às ligações Al-O-Zr não favoreceu a aderência do revestimento à liga. O revestimento ZS-50 fissurou-se durante o ensaio de NSS e destacou-se mais com a dobragem (figura 61). Este revestimento diferencia-se dos outros revestimentos pela forma das fissuras encontrando-se mais fragmentado que os outros que apresentam fissuras praticamente unidireccionais e alinhado com a dobragem. Devido ao seu inferior conteúdo orgânico, o revestimento ZS-50 foi menos

coeso e menos aderente, degradando-se mais facilmente. Em relação aos revestimentos de 'dupla camada' no ZCe-S ocorreu menos delaminação do que no Z-S. Isto pode significar que com a possibilidade de ter havido uma reorganização da rede do sol-gel com a deposição da camada de organo-siloxano, a presença do cério tenha causado densificação da nova rede em que o organo-silxano ocupa uma zona mais externa do revestimento ZCe-S em relação ao revestimento Z-S, levando a que fosse mais aderente à liga que o Z-S. Como prova, a razão Si/Zr na zona superficial do revestimento ZCe-S (zonas 1 e 2 da figura 62) é superior à do revestimento Z-S (zonas 3 e 4 da figura 63).

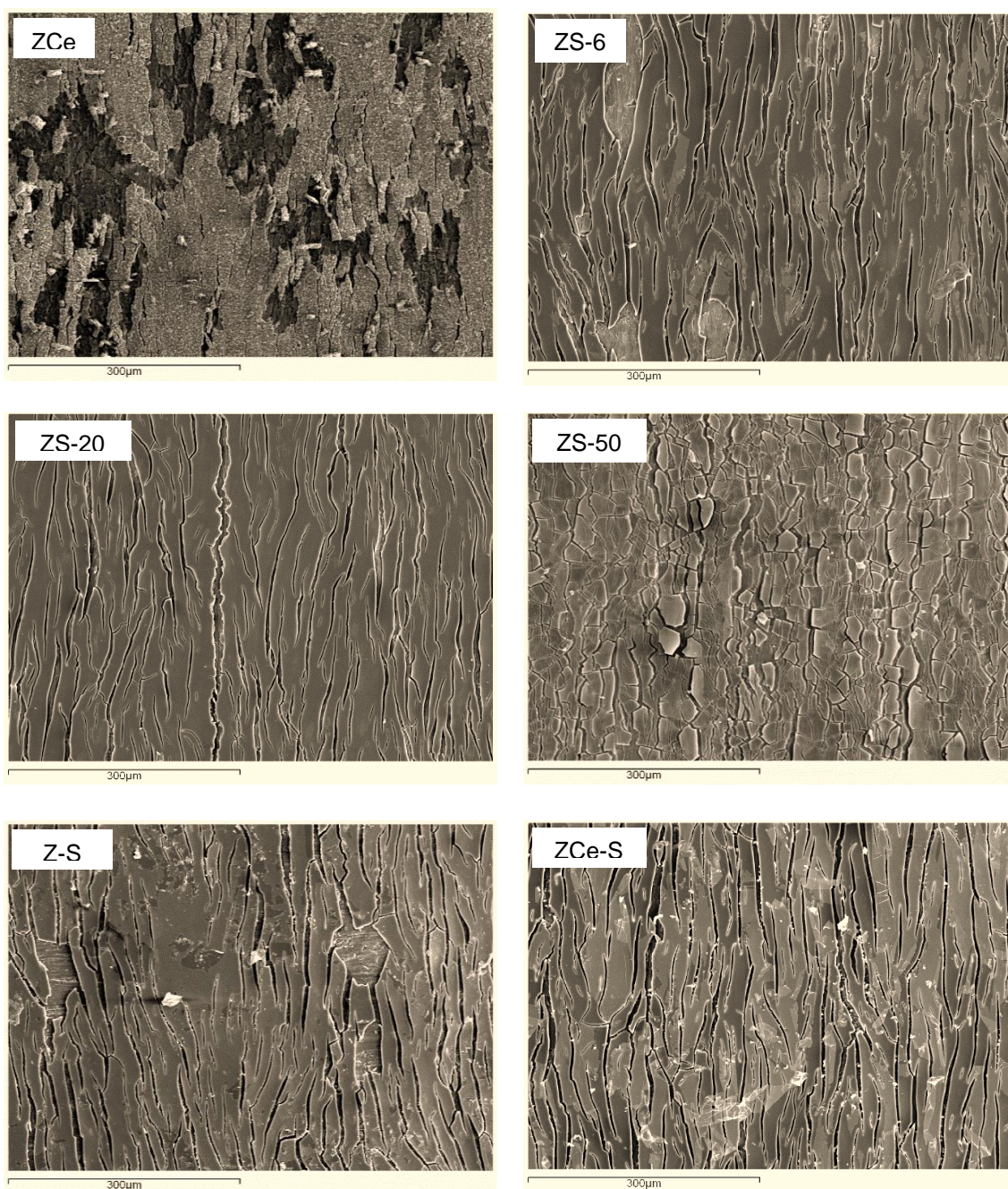


Figura 57. Imagens SEM na zona de dobragem dos diferentes revestimentos após o ensaio de NSS.

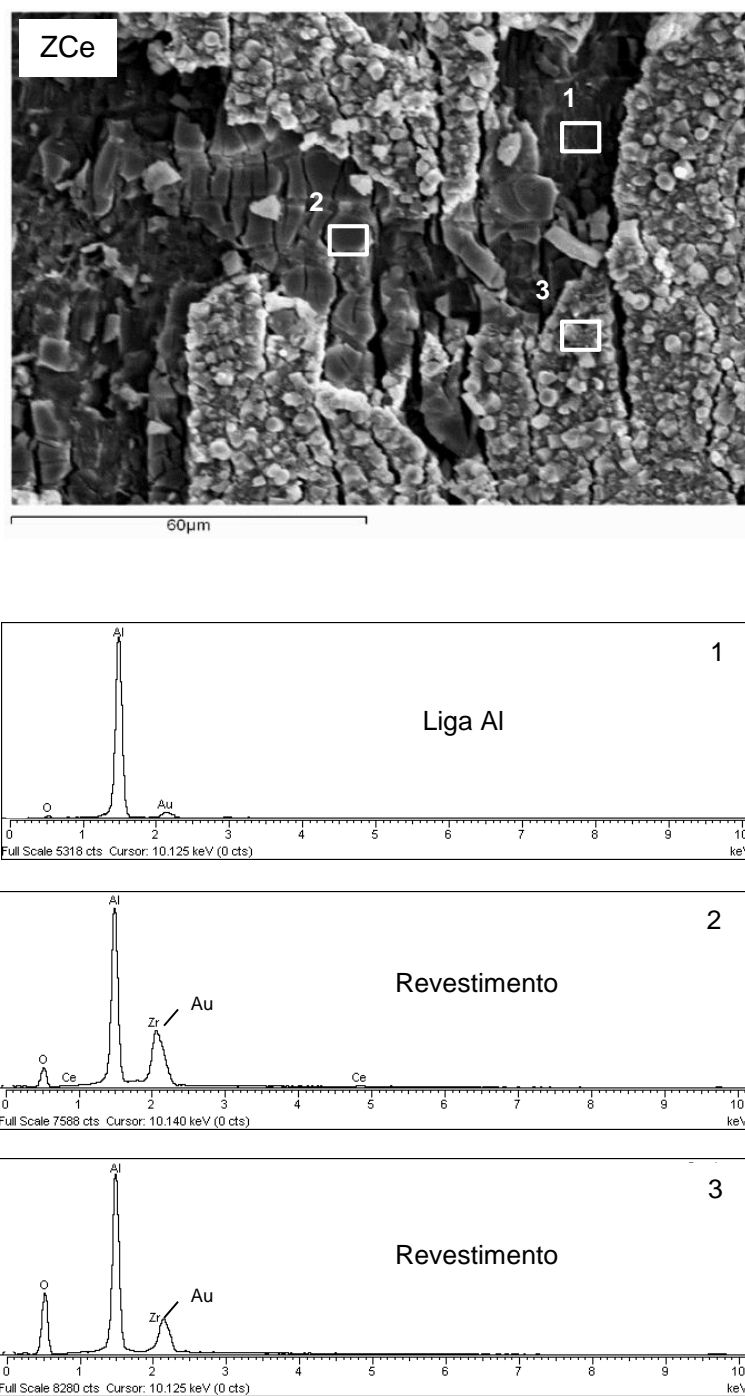


Figura 58. Imagem SEM e espectros EDS de uma zona delaminada do revestimento ZCe dobrado após o ensaio de NSS.

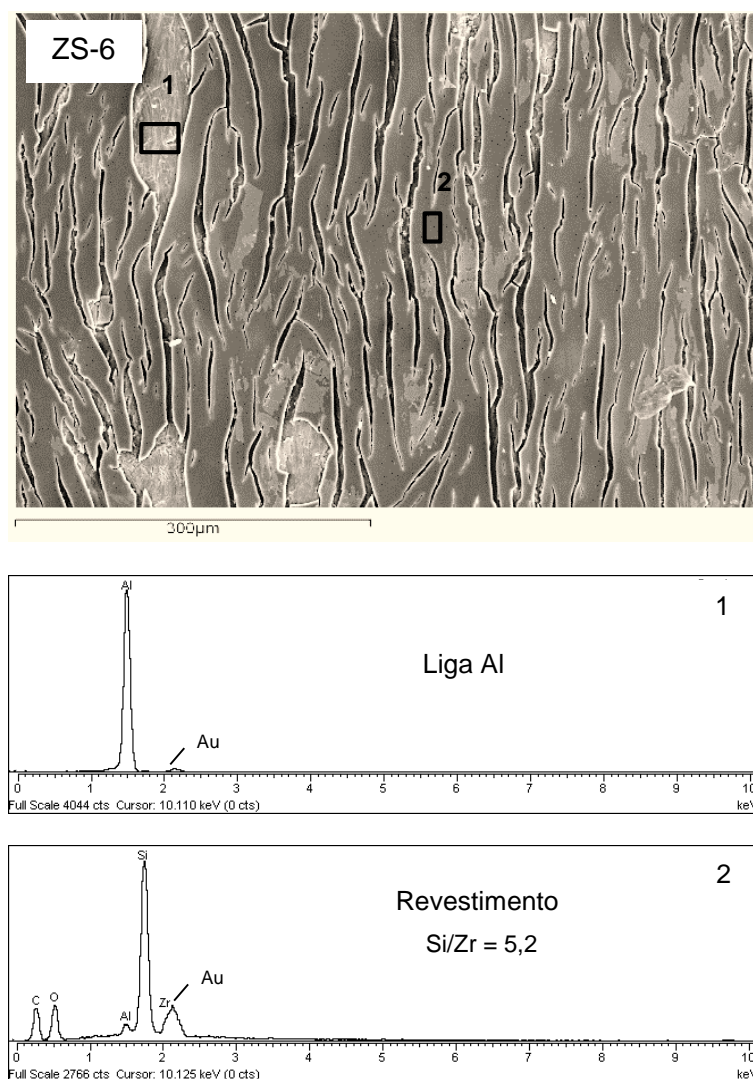


Figura 59. Imagem SEM e espectros EDS de uma zona delaminada do revestimento ZS-6 dobrado após o ensaio de NSS.

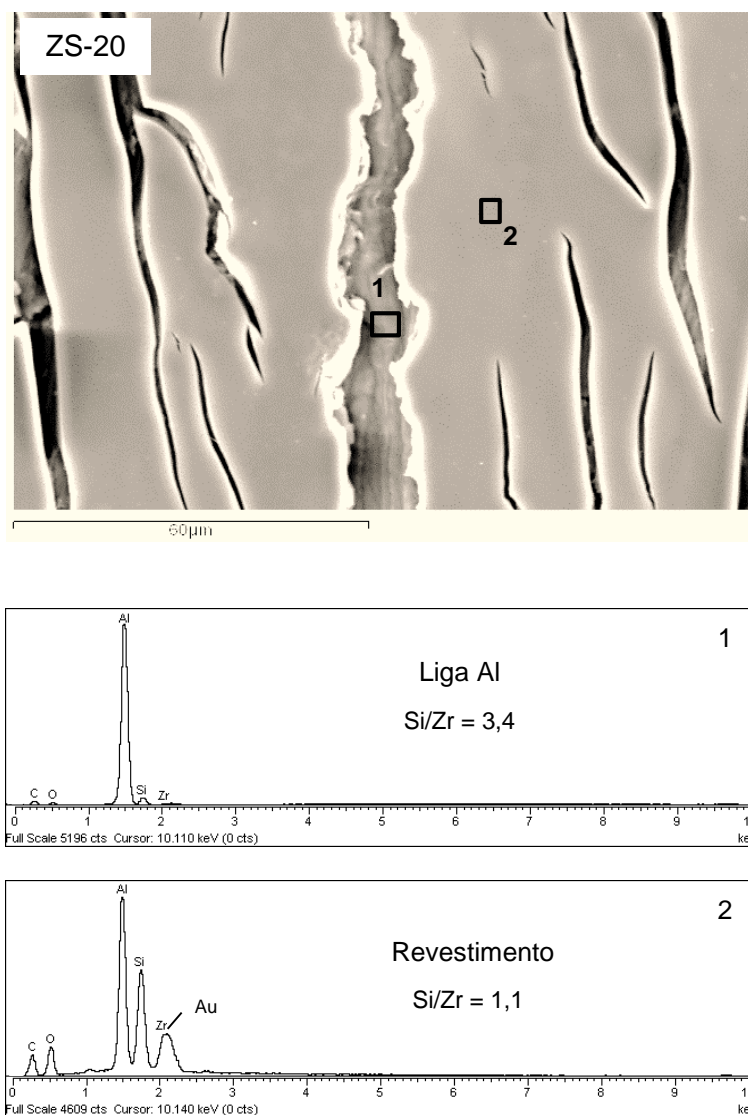


Figura 60. Imagem SEM e espectros EDS de uma zona do revestimento ZS-20 dobrado após o ensaio de NSS.

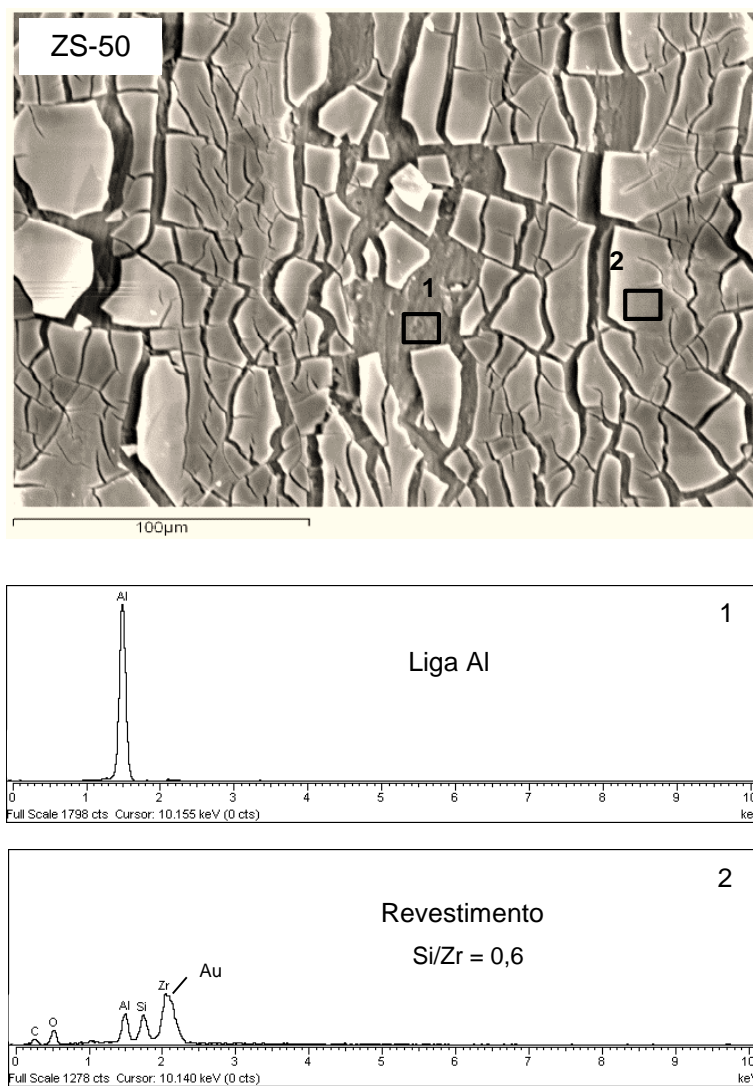


Figura 61. Imagem SEM e espectros EDS da elevada fragmentação do revestimento ZS-50 dobrado após o ensaio de NSS.

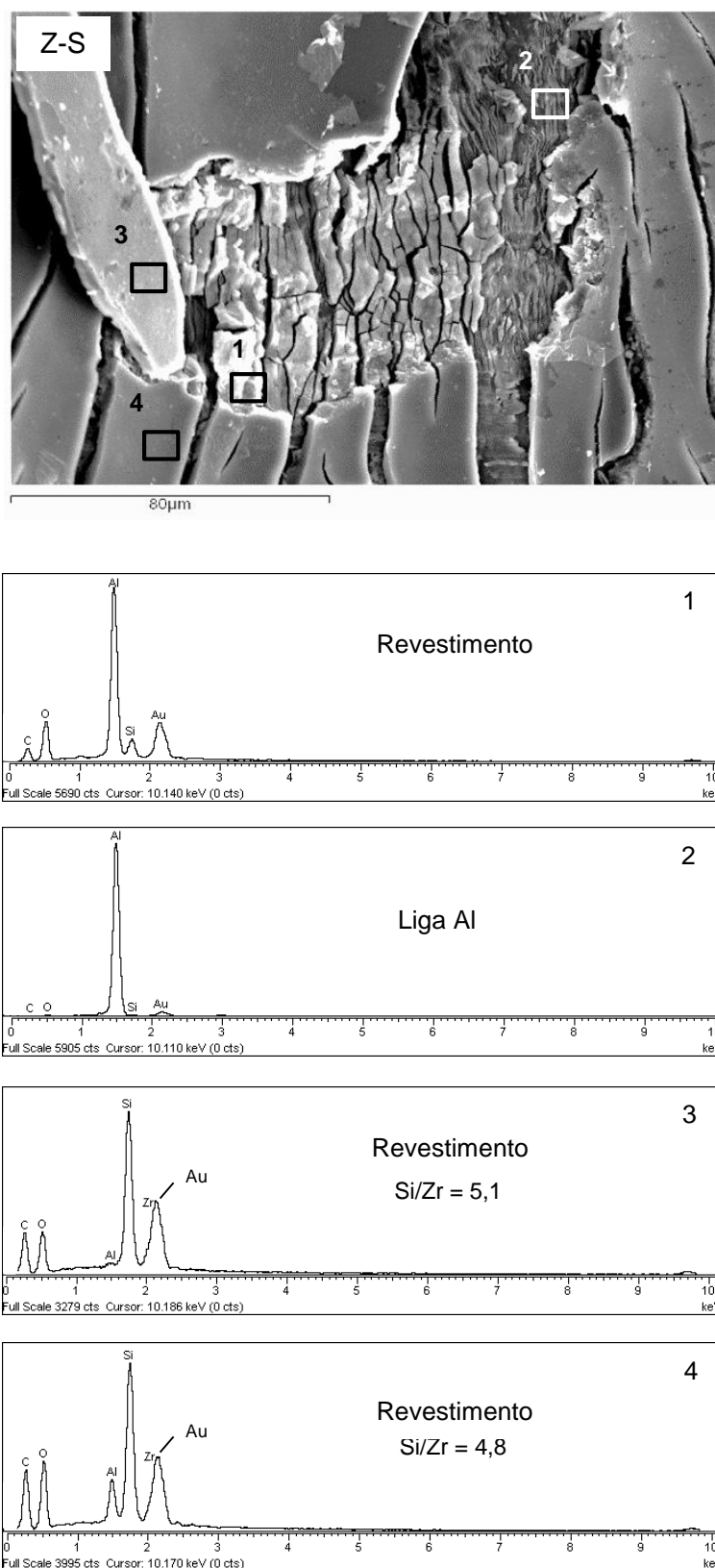


Figura 62. Imagem SEM e espectros EDS de uma zona delaminada do revestimento Z-S dobrado após o ensaio de NSS.

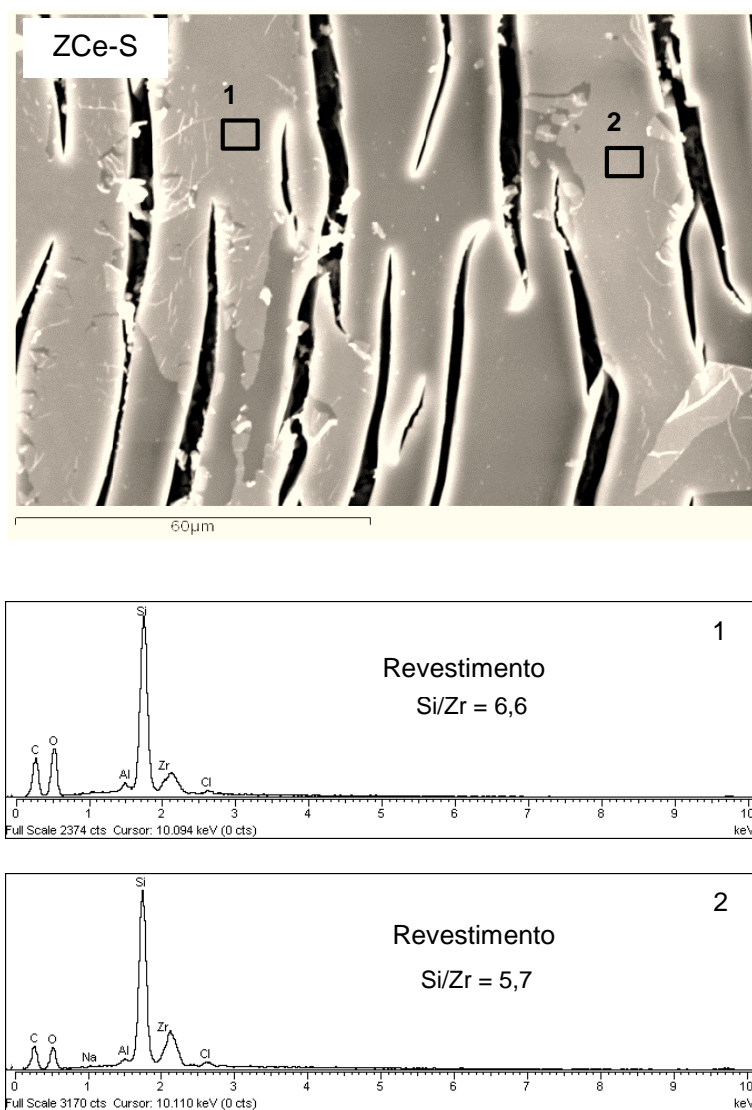


Figura 63. Imagem SEM e espectros EDS de uma zona delaminada do revestimento ZCe-S dobrado após o ensaio de NSS.

5. Conclusão

Neste trabalho foram sintetizados pelo processo de sol-gel vários revestimentos para proteção anticorrosiva da liga de alumínio EN AW-6063 usada na construção civil.

Para avaliar o comportamento à corrosão foram realizados dois tipos de ensaios que simulam o ambiente corrosivo (EIS e NSS). Ambos demonstraram que os revestimentos híbridos com mais de 50% de organo-siloxano (ZS-20, Z-S e ZCe-S) foram os que exibiram melhores propriedades de proteção contra a corrosão. Um excesso de organo-siloxano (94%) torna o revestimento híbrido (ZS-6) mais hidrofóbico com bom desempenho anticorrosivo mas reduz a aderência à liga. Um menor conteúdo de organo-siloxano (50%) o revestimento híbrido (ZS-50) tornou-se menos coeso e menos hidrofóbico e portanto mais suscetível à corrosão pelo que se degradou mais rapidamente que os restantes híbridos.

Os revestimentos puramente inorgânicos (Z e ZCe) já se encontravam fissurados após a síntese e portanto era expectável que exibissem piores propriedades de barreira em relação aos revestimentos híbridos. A presença do inibidor de cério densificou a rede do sol-gel, podendo ser integrado na rede, e teve uma influência positiva na ação anticorrosiva e aderência do revestimento inorgânico (ZCe). A camada de óxidos da liga ficou mais preservada com o revestimento inorgânico contendo inibidor (ZCe) que no revestimento Z. No que diz respeito aos revestimentos de 'dupla camada' a presença do inibidor de cério (ZCe-S) não melhorou o comportamento à corrosão em relação aquele sem inibidor (Z-S) mas melhorou a aderência da rede híbrida à liga, como observado no teste de dobragem.

De acordo com os resultados obtidos, de todos os revestimentos preparados e avaliados neste trabalho, aquele com melhores características anticorrosivas foi o revestimento híbrido ZS-20. Comparou-se o desempenho do revestimento ZS-20, cuja superfície da liga foi polida manualmente, com um revestimento de composição semelhante ZS-20³⁴, outrora preparado, cuja superfície da liga foi polida mecanicamente. Verificou-se que apesar de ambos exibirem uma resistência à corrosão semelhante no ensaio de EIS, o ZS-20 preparado neste trabalho foi muito mais resistente à corrosão que o ZS-20³⁴ no ensaio de NSS. Julga-se que isso foi devido a uma superior rugosidade gerada pelo polimento manual que permitiu uma ancoragem mais forte do sol-gel à liga resultando com isso melhores propriedades de barreira. De facto, a rugosidade da superfície da liga de alumínio EN AW-6063 terá sido um aspeto importante na aderência dos revestimentos híbridos ZS-20, Z-S e ZCe-S à liga e, por conseguinte, no prolongamento até 35 dias da proteção contra a corrosão em ambiente de NSS.

6. Perspectivas Futuras

Os revestimentos inorgânicos e híbridos de sol-gel, contendo ou não inibidores inorgânicos/orgânicos, geralmente não conseguem resistir à corrosão em 1000 h de ensaio de NSS como já referido anteriormente e tal como sucedeu neste trabalho, não podendo competir com os revestimentos de Cr^{6+} que superam esse período facilmente. Recentemente, tem havido esforços para melhorar as propriedades anticorrosivas e mecânicas dos revestimentos recorrendo ao grafeno. O grafeno é uma folha plana de grafite composta por uma rede de átomos de carbono de arranjo hexagonal que possui características únicas como inércia química, estabilidade térmica e química, força mecânica (sendo o material mais forte alguma vez descoberto com a vantagem de possuir elasticidade) e também impermeabilidade à difusão de iões e gases, sendo considerado, portanto, um material muito atrativo para potenciar a qualidade dos revestimentos em vários aspectos.^{66, 67} Como tal, o grafeno já foi aplicado isoladamente ou misturado com resinas epoxídicas sobre substratos de cobre, níquel, silício e aço resultando num incremento substancial da proteção contra a corrosão sem um revestimento de topo.⁶⁷⁻⁶⁹ Os nanotubos de carbono (grafeno na forma cilíndrica) podendo ser funcionalizados, também já foram aplicados isoladamente ou integrados em diferentes matrizes como híbridos de sol-gel e resinas epoxídicas sobre substratos de cobre e aço exibindo resultados notáveis e também em CeO_2 para formar um revestimento $\text{CeO}_2/\text{CNT}_{5\%}$ sobre um substrato de alumínio que foi capaz de resistir à corrosão durante 120 dias de ensaio de NSS sem revestimento de topo.⁷⁰⁻⁷³

Dada à versatilidade de revestimentos preparados com grafeno (G) ou com CNT sem necessidade de um revestimento de topo e tendo em conta o seu elevado preço associado à elevada pureza, sugere-se a preparação de revestimentos com sol-gel inorgânico (ZrO_2 ou TiO_2 ou CeO_2 ou misturas destes óxidos) e com sol-gel híbrido (organo-siloxano) em que por serem de naturezas diferentes, as suas propriedades poderão ser comparadas com a inclusão de grafeno ou CNT como aditivo. Na figura 64 ilustra-se o esquema com os vários revestimentos que poderão ser preparados. As várias propriedades dos novos revestimentos poderão ser avaliadas recorrendo aos testes de molhagem, dobragem, EIS, NSS, termogravimetria, entre outros.

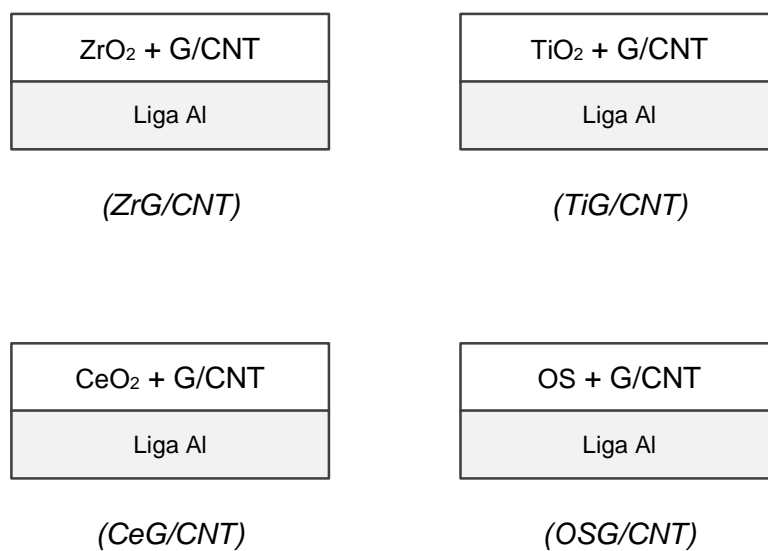


Figura 64. Propostas de revestimentos híbridos para a proteção à corrosão.

7. Bibliografia

1. http://www.aalco.co.uk/datasheets/Aalco-Metals-Ltd_Aluminium-Alloy_6063-0_160.pdf.ashx
2. C. Vargel, *Corrosion of Aluminium*, Elsevier, 2004
3. <http://www.eurodivisal.com>
4. <http://socimateus.pt>
5. <http://www.amancio.pt>
6. <http://www.reynaers.com>
7. V. Cicek, B. Al-Numan *Corrosion Chemistry*, Scrivener Publishing e John Wiley & Sons, 2011
8. P. Schweitzer, *Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventative Methods*, Taylor and Francis, 2010
9. R. Revie, H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, 4ª edição, John Wiley & Sons, 2008
10. E. Ghali, *Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys Understanding, Performance, and Testing*, John Wiley & Sons, 2010
11. C. F. Malfatti, T. L. Menezes, C. Radtke, J. Esteban, F. Ansart, J. P. Bonino, *The influence of cerium ion concentrations on the characteristics of hybrid films obtained on AA2024-T3 aluminium alloy*, Materials and Corrosion, 63 (2012) 819-827
12. L. Paussa, N.C. Rosero-Navarro, D. Bravin, F. Andreatta, A. Lanzutti, M. Aparicio, A. Durán, L. Fedrizzi, *ZrO₂ sol-gel pre-treatments doped with cerium nitrate for the corrosion protection of AA6060*, Progress in Organic Coatings, 74 (2012) 311–319
13. N.C. Rosero-Navarro, S.A. Pellice, Y. Castro, M. Aparicio, A. Durán, *Improved corrosion resistance of AA2024 alloys through hybrid organic–inorganic sol–gel coatings produced from sols with controlled polymerisation*, Surface & Coatings Technology, 203 (2009) 1897–1903

14. S. Zheng, J. Li, *Inorganic–organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 54 (2010) 174–187
15. D. Wang, G.P. Bierwagen *Sol–gel coatings on metals for corrosion protection*, Progress in Organic Coatings, 64 (2009) 327–338
16. *IUPAC Gold Book - Compendium of Chemical Terminology*, versão 2.3, 2011
17. M. L. Zheludkevich, I. Salvado, M. G. S. Ferreira, *Sol–gel coatings for corrosion protection of metals*, Journal of Materials Chemistry, 15 (2005) 5099–5111
18. C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, *Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market*, Chemical Society Reviews, 40 (2011) 696–753
19. M. Attia, J. Wang, G. Wu, J. Shen, J. Ma, *Review on Sol-Gel Derived Coatings: Process, Techniques and Optical Applications*, Journal of Materials Science and Technology, 18 (2002) 211–218
20. J. Iroh, D. Rajamani, *Synthesis and Structure of Environmentally Friendly Hybrid Clay/Organosilane Nanocomposite Coatings*, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, 22 (2012) 595–603
21. Z. Feng, Y. Liu, G. Thompson, P. Skeldon, *Crack-free sol-gel coatings for protection of AA1050 aluminium alloy*, Surface and Interface Analysis. 42 (2010) 306–310
22. M. Oliver, K. Blohowiak, R. Dauskardt, *Molecular structure and fracture properties of ZrOX/Epoxy silane hybrid films*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 55 (2010) 360–368
23. S. Park, W. Choi, H. Choi, H. Kwon, S. Kim, *Recent Trends in Surface Treatment Technologies for Airframe Adhesive Bonding Processing: A Review (1995-2008)*, The Journal of Adhesion, 86 (2010) 192–221

24. A. Wittmar, M. Wittmar, A. Ulrich, H. Caparrotti, M. Veith, *Hybrid sol-gel coatings doped with transition metal ions for the protection of AA 2024-T3*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 61 (2012) 600–612
25. K. Yasakau, M. Zheludkevich, O. Karavai, M. Ferreira, *Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024*. Progress in Organic Coatings, 63 (2008) 352–361
26. H. Shi, F. Liu, E. Han, *Corrosion behaviour of sol-gel coatings doped with cerium salts on 2024-T3 aluminium alloy*. Materials Chemistry and Physics, 124 (2010) 291–297
27. N. C. Rosero-Navarro, S. A. Pellice, A. Durán, S. Ceré, M. Aparicio, *Corrosion protection of aluminium alloy AA2024 with cerium doped methacrylate-silica coatings*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 52 (2009) 31–40
28. F. Andreatta, L. Paussa, A. Lanzutti, N.C. Rosero-Navarro, M. Aparicio, Y. Castro, A. Duran, D. Ondratschek, L. Fedrizzi, *Development and industrial scale-up of ZrO₂ coatings and hybrid organic-inorganic coatings used as pre-treatments before painting aluminium alloys*, Progress in Organic Coatings, 72 (2011) 3–14
29. E. Gonzalez, J. Pavez, I. Azocar, J.H. Zagal, X. Zhou, F. Melo, G. Thompson, M. Páez, *A silanol-based nanocomposite coating for protection of AA-2024 aluminium alloy*, Electrochimica Acta, 56 (2011) 7586– 7595
30. J. Cambon, J. Esteban, F. Ansart, J. Bonino, V. Turq, S. Santagneli, C. Santilli, S. Pulcinelli, *Effect of cerium on structure modifications of a hybrid sol-gel coating, its mechanical properties and anti-corrosion behaviour*, Materials Research Bulletin, 47 (2012) 3170–3176
31. A. Najafabadi, R. Mozaffarinia, H. Rahimi, R. Razavi, E. Paimozd, *Sol-gel processing of hybrid nanocomposite protective coatings using experimental design*, Progress in Organic Coatings, 76 (2013) 293– 301

32. P. Álvarez, A. Collazo, A. Covelo, X.R. Nóvoa, C. Pérez *The electrochemical behaviour of sol-gel hybrid coatings applied on AA2024-T3 alloy: Effect of the metallic surface treatment*, Progress in Organic Coatings, 69 (2010) 175–183
33. Z. Feng, Y. Liu, G.E. Thompson, P. Skeldon, *Sol-gel coatings for corrosion protection of 1050 aluminium alloy*, Electrochimica Acta, 55 (2010) 3518–3527
34. M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, K.A. Yasakau, I.M. Miranda Salvado, M. Ferreira, *Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3 Corrosion protection performance*, Electrochimica Acta, 51 (2005) 208–217
35. D. Skoog F. Holler, S. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6ª edição, Thomson Brooks/Cole, 2007
36. http://webhost.ua.ac.be/plasma/pdf_papers/ems10glow.pdf
37. Gamry Instruments - *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Rev. 1.0 9/3/2010
38. R. Serway J. Jewett, *Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics*, 8ª edição, Thomson Brooks/Cole, 2010
39. <http://www.lmats.com.au>
40. <http://www.sterlingperformance.org>
41. <http://www.matcoinc.com>
42. ISO 9227:2012, *Corrosion tests in artificial atmospheres - Salt spray tests*, 3rd edition, 2012
43. R. Akid, M. Gobara, H. Wang, *Corrosion protection performance of novel hybrid polyaniline/sol-gel coatings on an aluminium 2024 alloy in neutral, alkaline and acidic solutions*, Electrochimica Acta, 56 (2011) 2483–2492

44. ISO 1519:2011, *Paints and varnishes - Bend test (cylindrical mandrel)*, 3rd edition, 2012
45. I. Fontinha, *Revestimentos nanoestruturados para proteção de liga de alumínio*, tese de doutoramento, Universidade de Aveiro, 2012
46. E. Roussi, A. Tsetsekou, D. Tsiourvas, A. Karantonis, *Novel hybrid organo-silicate corrosion resistant coatings based on hyperbranched polymers*, Surface & Coatings Technology, 205 (2011) 3235–3244
47. Z. Feng, Y. Liu, G.E. Thompson, P. Skeldon, *Sol-gel coatings for corrosion protection of 1050 aluminium alloy*, Electrochimica Acta, 55 (2010) 3518–3527
48. H. Rahimi, R. Mozaffarinia, A. Najafabadi, R. Razavi, E. Paimozd, *Optimization of process factors for the synthesis of advanced chrome-free nanocomposite sol-gel coatings for corrosion protection of marine aluminum alloy AA5083 by design of experiment*, Progress in Organic Coatings, 76 (2013) 307–317
49. F. Andreatta, P. Aldighieri, L. Paussa, R. Di Maggio, S. Rossi, L. Fedrizzi, *Electrochemical behaviour of ZrO₂ sol-gel pre-treatments on AA6060 aluminium alloy*, Electrochimica Acta, 52 (2007) 7545–7555
50. F. Andreatta, P. Aldighieri, L. Paussa, A. Lanzutti, S. Rossi, D. Ondratschek, L. Fedrizzi, *Water-based ZrO₂ pretreatment for AA2024 aluminum alloy*, Surface Interface Analysis, 2010, 42, 293–298
51. N. Casales, *Annealing Oxides on Duplex Stainless Steels*, tese de mestrado, Universidade de Lulea
52. J. Cambon, F. Ansart, J. Bonino, V. Turq, *Effect of cerium concentration on corrosion resistance and polymerization of hybrid sol-gel coating on martensitic stainless steel*, Progress in Organic Coatings, 75 (2012) 486-493
53. N. Navarro, P. Figiel, R. Jedrzejewski, A. Biedunkiewicz, Y. Castro, M. Aparicio, S. Pellice, A. Durán, *Influence of cerium concentration on the structure and properties of silica-methacrylate sol-gel coatings*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 54 (2010) 301–311

54. M. Heras, A. Morales, B. Casal, J. Galvan, S. Radzki, M. Villegas, *Preparation and electrochemical study of cerium–silica sol–gel thin films*, Journal of Alloys and Compounds 380 (2004) 219–224
55. Electrochemical Measurement Systems Hardware Operator's Manuals – Reference 600, Gamry Instruments, 2006
56. P. Varma, John Colreavy, J. Cassidy, M. Oubaha, C. McDonagh, B. Duffy, *Corrosion Protection of AA 2024-T3 Aluminium Alloys Using 3, 4-Diaminobenzoic Acid Chelated Zirconium-Silane Hybrid Sol-Gels*, Thin Solid Films, 518, (2010) 5753–5761
57. M. Zaharescu, L. Predoana, A. Barau, D. Raps, F. Gammel, N. Navarro, Y. Castro, A. Durán, M. Aparicio, *SiO₂ based hybrid inorganic–organic films doped with TiO₂–CeO₂ nanoparticles for corrosion protection of AA2024 and Mg-AZ31B alloys*, Corrosion Science, 51 (2009) 1998–2005
58. R. Sakai, F. Cruz, H. Melo, A. Benedetti, C. Santilli, P.H. Suegama, *Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tin coated steel in 3.5% NaCl solution*, Progress in Organic Coatings, 74 (2012) 288–301
59. R. Cottis, S. Turgoose, *Electrochemical Impedance and Noise*, NACE International, 1999
60. <http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=NACE-98010061>
61. http://www.drb-mattech.co.uk/salt_spray.html
62. H. Martin, M. Horstemeyer, P. Wang, *Effects of Variations in Salt-Spray Conditions on the Corrosion Mechanisms of an AE44Magnesium Alloy*, International Journal of Corrosion, 2010
63. <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/metals/8D.pdf>

64. A. Wittmar, M. Wittmar, H. Caparrotti, M. Veith *The influence of the inhibitor particle sizes to the corrosion properties of hybrid sol-gel coatings*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 58 (2011) 621–628
65. S. Poznyak, M. Zheludkevich, D. Raps, F. Gammel, K. Yasakau, M. Ferreira, *Preparation and corrosion protective properties of nanostructured titania-containing hybrid sol-gel coatings on AA2024*, Progress in Organic Coatings, 62 (2008) 226–235
66. <http://www.graphenea.com/pages/graphene-properties#ixzz2kYBx8N7D>
67. B. Singh, B. Jena, S. Bhattacharjee, L. Besra, *Development of oxidation and corrosion resistance hydrophobic graphene oxide-polymer composite coating on copper*, Surface & Coatings Technology, 232 (2013) 475–481
68. N. Kirkland, T. Schiller, N. Medhekar, N. Birbilis, *Exploring graphene as a corrosion protection barrier*, Corrosion Science, 56 (2012) 1–4
69. M. Schriver, W. Regan, W. Gannett, A. Zaniwski, M. Crommie, A. Zettl, *Graphene as a Long-Term Metal Oxidation Barrier: Worse Than Nothing*, ACS Nano, 7 (2013) 5763–5768
70. Tahar Laoui, *Corrosion Performance of Copper Coated with Carbon Nanotubes*, The Arabian Journal for Science and Engineering, 58 (2010) 57-63
71. P. Hammer, F. Santos, B. Cerrutti, S. Pulcinelli, C. Santilli, *Corrosion Resistant Coatings Based on Organic-Inorganic Hybrids Reinforced by Carbon Nanotubes*, Recent Researches in Corrosion Evaluation and Protection, INTECH, 117-143
72. HaeRi Jeon, JinHwan Park, MinYoung Shon, *Corrosion protection by epoxy coating containing multi-walled carbon nanotubes*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19 (2013) 849–853
73. S. Brichka, I. Yanchuk, A. Konchits, S. Kolesnik, A. Yefanov, A. Brichka, N. Kartel, *Decoration of Carbon Nanotubes with Cerium (IV) Oxide*, Chemistry, Physics and Technology of Surface, 2 (2011) 34-40

8. Anexos

Nos anexos que se seguem constam:

- A. tabelas com os valores dos parâmetros obtidos pelos ajustes de dados experimentais do ensaio de EIS através do software Gamry Echem Analyst versão 6.04 e também os erros desses ajustes; exemplos de comparação dos resultados obtidos aplicando circuitos elétricos sem e com o elemento Warburg,
- B. parâmetros físico-químicos das soluções no ensaio de NSS,
- C. estimativa do custo do trabalho desenvolvido.

Anexo A.1. Módulo de impedância total, $|Z|_{\text{total}}$, das várias réplicas a partir do ensaio de EIS

Tabela 10. Valores experimentais de $|Z|_{\text{total}}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) para o limite de frequência 0,01 Hz do ensaio de EIS.

<i>Provete</i>	<i>Réplica</i>	<i>0</i>	<i>1</i>	<i>3</i>	<i>7</i>	<i>14</i>	<i>21</i>	<i>28</i>
liga Al	d	$3,71 \times 10^5$	$1,42 \times 10^5$	$4,32 \times 10^4$	$1,97 \times 10^4$			
Z	a	$1,02 \times 10^4$	$1,10 \times 10^5$	$4,12 \times 10^4$	$6,28 \times 10^4$		$5,01 \times 10^4$	$6,76 \times 10^4$
	d		$4,16 \times 10^4$	$3,24 \times 10^4$	$8,92 \times 10^4$	$1,31 \times 10^5$	$1,39 \times 10^5$	$1,43 \times 10^5$
ZCe	b	$1,94 \times 10^4$	$1,27 \times 10^5$	$3,25 \times 10^5$	$3,83 \times 10^5$	$3,54 \times 10^5$	$1,24 \times 10^5$	$9,27 \times 10^4$
	d	$6,34 \times 10^3$		$2,94 \times 10^5$	$4,54 \times 10^5$	$5,46 \times 10^5$		$4,53 \times 10^5$
ZS-6	c	$1,53 \times 10^6$	$1,38 \times 10^6$	$1,31 \times 10^6$	$1,23 \times 10^6$	$1,02 \times 10^6$	$9,72 \times 10^5$	$9,72 \times 10^5$
	d	$1,34 \times 10^6$	$1,06 \times 10^6$	$1,04 \times 10^6$	$1,03 \times 10^6$	$9,52 \times 10^5$	$9,28 \times 10^5$	$9,18 \times 10^5$
ZS-20	c	$1,58 \times 10^6$	$1,28 \times 10^6$	$1,26 \times 10^6$	$1,17 \times 10^6$	$1,07 \times 10^6$	$9,55 \times 10^5$	$1,03 \times 10^6$
	a	$1,70 \times 10^6$	$1,20 \times 10^6$	$1,03 \times 10^6$	$9,45 \times 10^5$	$9,08 \times 10^5$	$9,72 \times 10^5$	$9,03 \times 10^5$
	d	$1,69 \times 10^6$	$1,43 \times 10^6$			$1,12 \times 10^6$	$1,13 \times 10^6$	$1,14 \times 10^6$
ZS-50	c	$1,21 \times 10^6$	$8,85 \times 10^5$	$4,39 \times 10^5$	$2,70 \times 10^5$	$7,17 \times 10^5$	$7,19 \times 10^5$	$8,02 \times 10^5$
Z-S	c	$1,23 \times 10^6$	$1,01 \times 10^6$		$9,88 \times 10^5$	$9,40 \times 10^5$	$8,76 \times 10^5$	$9,03 \times 10^5$
	b		$1,11 \times 10^6$	$8,60 \times 10^5$	$8,91 \times 10^5$	$9,66 \times 10^5$	$8,54 \times 10^5$	$8,94 \times 10^5$
ZCe-S	c	$1,34 \times 10^6$	$1,14 \times 10^6$	$9,15 \times 10^5$	$8,27 \times 10^5$	$8,38 \times 10^5$	$9,01 \times 10^5$	$8,96 \times 10^5$
	a	$1,56 \times 10^6$	$1,16 \times 10^6$	$8,74 \times 10^5$	$1,20 \times 10^6$	$1,05 \times 10^6$	$1,22 \times 10^6$	$1,17 \times 10^6$
	b	$1,43 \times 10^6$	$9,41 \times 10^5$	$1,01 \times 10^6$	$8,13 \times 10^5$		$1,02 \times 10^6$	$1,05 \times 10^6$

Anexo A.2. Pseudo-capacidade do sol-gel, Q_{SG} , para as várias réplicas a partir do ensaio de EIS

Tabela 11. Valores de Q_{SG} ($S \cdot s^n/cm^2$) do ajuste dos dados experimentais do ensaio de EIS.

<i>Provete</i>	<i>Réplica</i>	<i>0</i>	<i>1</i>	<i>3</i>	<i>7</i>	<i>14</i>	<i>21</i>	<i>28</i>
Z	a	$1,54 \times 10^{-5}$	$3,47 \times 10^{-5}$	$3,62 \times 10^{-5}$	$3,36 \times 10^{-5}$		$3,81 \times 10^{-5}$	$3,99 \times 10^{-5}$
	d		$4,29 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-5}$	$2,85 \times 10^{-5}$	$2,68 \times 10^{-5}$	$2,30 \times 10^{-5}$	$3,77 \times 10^{-5}$
ZCe	b	$2,51 \times 10^{-5}$	$3,00 \times 10^{-5}$	$5,18 \times 10^{-5}$	$4,49 \times 10^{-6}$	$2,71 \times 10^{-5}$	$3,42 \times 10^{-5}$	$2,77 \times 10^{-5}$
	d	$2,28 \times 10^{-5}$		$3,62 \times 10^{-5}$	$2,57 \times 10^{-5}$	$2,33 \times 10^{-5}$		$3,49 \times 10^{-5}$
ZS-6	c	$1,11 \times 10^{-8}$	$2,31 \times 10^{-8}$	$4,15 \times 10^{-8}$	$5,22 \times 10^{-8}$	$9,45 \times 10^{-8}$	$1,23 \times 10^{-7}$	$1,38 \times 10^{-7}$
	d	$2,22 \times 10^{-8}$	$4,93 \times 10^{-8}$	$4,73 \times 10^{-8}$	$5,29 \times 10^{-8}$	$9,18 \times 10^{-8}$	$9,22 \times 10^{-8}$	$1,22 \times 10^{-7}$
ZS-20	c	$4,00 \times 10^{-8}$	$7,49 \times 10^{-8}$	$1,05 \times 10^{-7}$	$9,82 \times 10^{-8}$	$1,07 \times 10^{-7}$	$1,47 \times 10^{-7}$	$1,47 \times 10^{-7}$
	a	$1,72 \times 10^{-8}$	$7,78 \times 10^{-8}$	$8,35 \times 10^{-8}$	$1,52 \times 10^{-7}$	$1,60 \times 10^{-7}$	$1,46 \times 10^{-7}$	$1,65 \times 10^{-7}$
	d	$5,58 \times 10^{-8}$	$9,04 \times 10^{-8}$			$1,71 \times 10^{-7}$	$1,96 \times 10^{-7}$	$2,43 \times 10^{-7}$
ZS-50	c	$7,15 \times 10^{-8}$	$3,05 \times 10^{-7}$	$2,42 \times 10^{-7}$	$2,72 \times 10^{-7}$	$3,74 \times 10^{-7}$	$4,05 \times 10^{-6}$	$1,24 \times 10^{-6}$
Z-S	c	$1,81 \times 10^{-8}$	$3,34 \times 10^{-8}$		$5,30 \times 10^{-8}$	$7,24 \times 10^{-8}$	$1,54 \times 10^{-7}$	$1,62 \times 10^{-7}$
	b		$1,28 \times 10^{-7}$	$2,33 \times 10^{-7}$	$2,16 \times 10^{-7}$	$1,71 \times 10^{-7}$	$2,19 \times 10^{-7}$	$1,86 \times 10^{-7}$
ZCe-S	c	$2,43 \times 10^{-8}$	$4,70 \times 10^{-8}$	$1,08 \times 10^{-7}$	$1,97 \times 10^{-7}$	$2,88 \times 10^{-7}$	$2,62 \times 10^{-7}$	$2,39 \times 10^{-7}$
	a	$1,63 \times 10^{-8}$	$4,81 \times 10^{-8}$	$6,03 \times 10^{-8}$	$7,00 \times 10^{-8}$	$9,79 \times 10^{-8}$	$1,12 \times 10^{-7}$	$1,49 \times 10^{-7}$
	b	$1,45 \times 10^{-8}$	$1,50 \times 10^{-7}$	$2,14 \times 10^{-7}$	$2,05 \times 10^{-7}$		$1,48 \times 10^{-7}$	$1,29 \times 10^{-7}$

Anexo A.3. Pseudo-capacidade da camada de de óxidos intermédia, Q_{ox} , para as várias réplicas a partir do ensaio de EIS**Tabela 12.** Valores de Q_{ox} ($S \cdot s^n/cm^2$) do ajuste dos dados experimentais do ensaio de EIS.

<i>Provete</i>	<i>Réplica</i>	<i>0</i>	<i>1</i>	<i>3</i>	<i>7</i>	<i>14</i>	<i>21</i>	<i>28</i>
liga Al	d	$5,83 \times 10^{-5}$	$8,79 \times 10^{-5}$	$2,95 \times 10^{-4}$	$6,30 \times 10^{-3}$			
Z	a	$6,45 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$6,16 \times 10^{-4}$	$3,27 \times 10^{-4}$		$9,80 \times 10^{-4}$	$1,95 \times 10^{-3}$
	d		$3,56 \times 10^{-4}$	$5,38 \times 10^{-4}$	$1,68 \times 10^{-4}$	$1,08 \times 10^{-4}$	$1,30 \times 10^{-4}$	$1,19 \times 10^{-4}$
ZCe	b	$4,60 \times 10^{-3}$	$2,13 \times 10^{-4}$	$5,53 \times 10^{-5}$	$2,64 \times 10^{-5}$	$3,65 \times 10^{-5}$	$8,46 \times 10^{-5}$	$1,65 \times 10^{-4}$
	d	$2,11 \times 10^{-2}$		$9,53 \times 10^{-5}$	$5,17 \times 10^{-3}$	$3,25 \times 10^{-3}$		$7,51 \times 10^{-5}$
ZS-6	c	$5,66 \times 10^{-6}$	$6,47 \times 10^{-6}$	$7,39 \times 10^{-6}$	$1,05 \times 10^{-4}$	$6,49 \times 10^{-5}$	$3,11 \times 10^{-5}$	$7,05 \times 10^{-5}$
	d	$6,22 \times 10^{-6}$	$6,10 \times 10^{-5}$	$2,28 \times 10^{-5}$	$1,55 \times 10^{-5}$	$1,28 \times 10^{-5}$	$7,64 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^{-5}$
ZS-20	c	$4,33 \times 10^{-6}$	$2,76 \times 10^{-5}$	$6,49 \times 10^{-6}$	$8,54 \times 10^{-5}$	$8,04 \times 10^{-6}$	$1,32 \times 10^{-5}$	$8,97 \times 10^{-6}$
	a	$4,37 \times 10^{-6}$	$6,58 \times 10^{-6}$	$8,74 \times 10^{-6}$	$6,42 \times 10^{-5}$	$1,36 \times 10^{-5}$	$5,47 \times 10^{-5}$	$1,07 \times 10^{-5}$
	d	$4,62 \times 10^{-6}$	$5,94 \times 10^{-6}$			$1,11 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-5}$	$1,16 \times 10^{-5}$
ZS-50	c	$5,63 \times 10^{-6}$	$2,92 \times 10^{-5}$	$1,48 \times 10^{-5}$	$6,40 \times 10^{-5}$	$1,55 \times 10^{-5}$	$2,12 \times 10^{-5}$	$1,54 \times 10^{-5}$
Z-S	c	$7,13 \times 10^{-6}$	$8,33 \times 10^{-6}$		$1,12 \times 10^{-5}$	$1,13 \times 10^{-5}$	$9,16 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-5}$
	b	$8,68 \times 10^{-6}$		$1,01 \times 10^{-5}$	$1,02 \times 10^{-5}$	$1,04 \times 10^{-5}$	$1,17 \times 10^{-5}$	$1,13 \times 10^{-5}$
ZCe-S	c	$6,88 \times 10^{-6}$	$8,34 \times 10^{-6}$	$1,63 \times 10^{-5}$	$1,12 \times 10^{-5}$	$1,68 \times 10^{-5}$	$1,57 \times 10^{-5}$	$1,53 \times 10^{-5}$
	a	$6,06 \times 10^{-6}$	$7,47 \times 10^{-6}$	$8,68 \times 10^{-6}$	$6,97 \times 10^{-5}$	$1,03 \times 10^{-5}$	$8,76 \times 10^{-6}$	$9,51 \times 10^{-6}$
	b	$6,43 \times 10^{-6}$	$8,83 \times 10^{-6}$	$1,02 \times 10^{-5}$	$1,01 \times 10^{-5}$		$6,80 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^{-5}$

Anexo A.4. Resistência do sol-gel, R_{SG} , para as várias réplicas a partir do ensaio de EIS

Tabela 13. Valores de R_{SG} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) do ajuste dos dados experimentais do ensaio de EIS.

<i>Provete</i>	<i>Réplica</i>	<i>0</i>	<i>1</i>	<i>3</i>	<i>7</i>	<i>14</i>	<i>21</i>	<i>28</i>
Z	a, d							
ZCe	b, d							
ZS-6	c	$1,38 \times 10^5$	$1,01 \times 10^5$	$6,82 \times 10^4$	$4,95 \times 10^4$	$1,82 \times 10^4$	$1,42 \times 10^4$	$9,92 \times 10^3$
	d	$1,14 \times 10^5$	$5,54 \times 10^4$	$3,10 \times 10^4$	$2,06 \times 10^4$	$1,41 \times 10^4$	$1,24 \times 10^4$	$9,42 \times 10^3$
ZS-20	c	$1,32 \times 10^5$	$4,57 \times 10^4$	$3,13 \times 10^4$	$2,39 \times 10^4$	$1,45 \times 10^4$	$6,90 \times 10^3$	$8,32 \times 10^3$
	a	$2,59 \times 10^5$	$6,02 \times 10^4$	$2,64 \times 10^4$	$1,34 \times 10^4$	$9,63 \times 10^3$	$1,47 \times 10^4$	$9,22 \times 10^3$
	d	$1,01 \times 10^5$	$3,55 \times 10^4$			$7,65 \times 10^3$	$6,68 \times 10^3$	$6,66 \times 10^3$
ZS-50	c	$1,37 \times 10^5$	$1,95 \times 10^3$	$1,55 \times 10^2$	78	$1,77 \times 10^1$	$1,62 \times 10^1$	9,302
Z-S	c	$7,63 \times 10^4$	$4,24 \times 10^4$		$1,64 \times 10^4$	$1,20 \times 10^4$	$1,01 \times 10^4$	$1,10 \times 10^4$
	b		$3,53 \times 10^4$	$2,46 \times 10^4$	$2,34 \times 10^4$	$1,94 \times 10^4$	$1,07 \times 10^4$	$1,24 \times 10^4$
ZCe-S	c	$5,24 \times 10^4$	$2,02 \times 10^4$	$9,84 \times 10^3$	$6,54 \times 10^3$	$4,99 \times 10^3$	$5,33 \times 10^3$	$4,90 \times 10^3$
	a	$8,38 \times 10^4$	$3,72 \times 10^4$	$2,25 \times 10^4$	$1,70 \times 10^4$	$8,21 \times 10^3$	$1,40 \times 10^4$	$1,15 \times 10^4$
	b	$9,06 \times 10^4$	$3,20 \times 10^4$	$1,85 \times 10^4$	$1,38 \times 10^4$		$1,06 \times 10^4$	$1,22 \times 10^4$

Anexo A.5. Resistência do sol-gel, R_{ox} , para as várias réplicas a partir do ensaio de EIS

Tabela 14. Valores de R_{ox} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) do ajuste dos dados experimentais do ensaio de EIS.

<i>Provete</i>	<i>Réplica</i>	<i>0</i>	<i>1</i>	<i>3</i>	<i>7</i>	<i>14</i>	<i>21</i>	<i>28</i>
liga Al	d	$5,57 \times 10^5$	$1,8 \times 10^5$	$7,39 \times 10^4$	$2,87 \times 10^4$			
Z	a	$1,04 \times 10^4$	$8,85 \times 10^4$	$2,27 \times 10^4$	$9,74 \times 10^4$		$4,26 \times 10^4$	$6,27 \times 10^4$
	d		$3,86 \times 10^4$	$2,15 \times 10^4$	$1,54 \times 10^5$	$2,15 \times 10^5$	$2,60 \times 10^5$	$3,08 \times 10^5$
ZCe	b	$1,85 \times 10^4$	$2,18 \times 10^5$	$1,62 \times 10^5$	$1,03 \times 10^7$	$1,25 \times 10^6$	$1,60 \times 10^5$	$1,26 \times 10^5$
	d	$1,42 \times 10^4$		$4,37 \times 10^5$	$5,92 \times 10^6$	$2,94 \times 10^6$		$1,35 \times 10^6$
ZS-6	c	$3,8 \times 10^{11}$	$7,54 \times 10^7$	$8,43 \times 10^7$	$1,70 \times 10^6$	$2,69 \times 10^6$	$5,79 \times 10^6$	$2,55 \times 10^6$
	d	$3,78 \times 10^7$	$9,85 \times 10^5$	$1,08 \times 10^7$	$1,99 \times 10^7$	$1,75 \times 10^7$	$3,38 \times 10^6$	$8,61 \times 10^6$
ZS-20	c	$3,99 \times 10^7$	$4,35 \times 10^6$	$6,14 \times 10^7$	$1,20 \times 10^6$	$3,78 \times 10^7$	$7,56 \times 10^6$	$8,29 \times 10^7$
	a	$3,60 \times 10^8$	$5,11 \times 10^7$	$1,29 \times 10^7$	$3,47 \times 10^6$	$8,09 \times 10^6$	$4,82 \times 10^6$	$1,03 \times 10^8$
	d	$2,23 \times 10^8$	$7,51 \times 10^7$			$1,32 \times 10^6$	$5,21 \times 10^6$	$6,83 \times 10^6$
ZS-50	c	$2,77 \times 10^7$	$3,93 \times 10^6$	$2,18 \times 10^6$	$8,75 \times 10^4$	$4,18 \times 10^6$	$2,03 \times 10^6$	$5,41 \times 10^6$
Z-S	c	$2,68 \times 10^7$	$1,32 \times 10^7$		$4,68 \times 10^7$	$4,92 \times 10^7$	$1,70 \times 10^6$	$3,24 \times 10^7$
	b		$1,17 \times 10^7$	$6,04 \times 10^6$	$1,09 \times 10^7$	$2,84 \times 10^7$	$1,99 \times 10^7$	$3,37 \times 10^7$
ZCe-S	c	$4,4 \times 10^{12}$	$1,0 \times 10^{10}$	$7,17 \times 10^6$	$1,23 \times 10^7$	$1,42 \times 10^7$	$6,96 \times 10^6$	$2,43 \times 10^7$
	a		$9,26 \times 10^6$	$3,10 \times 10^7$	$2,35 \times 10^6$	$4,15 \times 10^7$	$1,07 \times 10^8$	$2,93 \times 10^7$
	b	$3,51 \times 10^{11}$	$8,01 \times 10^6$	$7,87 \times 10^6$	$2,98 \times 10^7$		$3,74 \times 10^6$	$7,55 \times 10^6$

Anexo A.6. Erros dos ajustes dos dados experimentais do ensaio de EIS

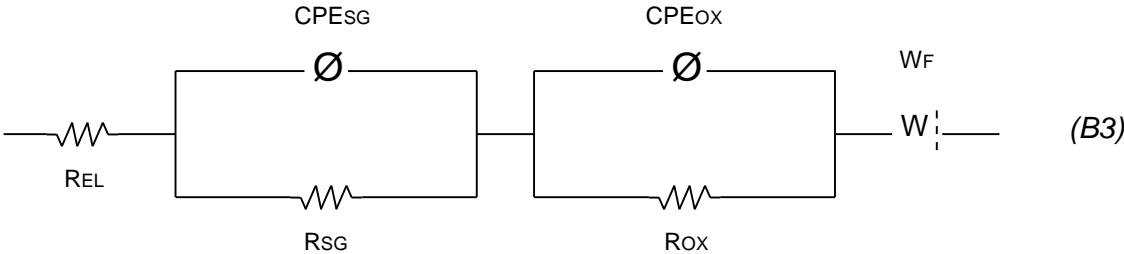
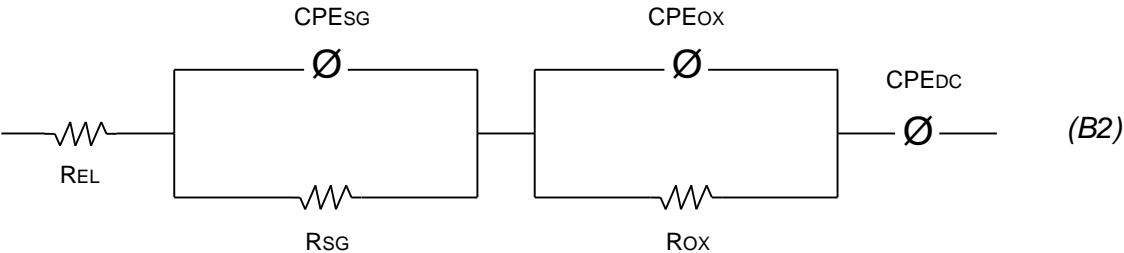
Tabela 15. Erros dos ajustes dos dados experimentais do ensaio de EIS aplicando os circuitos elétricos das figuras 33 e 34.

<i>Provete</i>	<i>Réplica</i>	<i>0</i>	<i>1</i>	<i>3</i>	<i>7</i>	<i>14</i>	<i>21</i>	<i>28</i>
liga Al	d	$1,0 \times 10^{-2}$	$7,7 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-2}$	$6,7 \times 10^{-4}$			
Z	a	$7,0 \times 10^{-3}$	$5,1 \times 10^{-3}$	$8,1 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$		$2,1 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$
	d		$7,7 \times 10^{-4}$	$6,7 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$5,9 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-3}$
ZCe	b	$2,6 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$	$9,5 \times 10^{-3}$	$4,4 \times 10^{-3}$	$8,1 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$
	d	$1,4 \times 10^{-2}$		$3,2 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$		$5,3 \times 10^{-3}$
ZS-6	c	$1,5 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-3}$	$5,6 \times 10^{-3}$
	d	$6,6 \times 10^{-3}$	$7,0 \times 10^{-3}$	$6,8 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$
ZS-20	c	$8,5 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-3}$
	a	$1,6 \times 10^{-2}$	$3,1 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$5,4 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-3}$
	d	$8,2 \times 10^{-3}$	$5,3 \times 10^{-3}$			$2,5 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$
ZS-50	c	$1,3 \times 10^{-2}$	$7,6 \times 10^{-3}$	$5,6 \times 10^{-3}$	$7,5 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-3}$
Z-S	c	$3,6 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^{-3}$		$2,1 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$	$6,8 \times 10^{-3}$
	b		$3,3 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-3}$
ZCe-S	c	$9,9 \times 10^{-3}$	$7,6 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-3}$	$6,1 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-3}$
	a	$1,9 \times 10^{-3}$	$6,7 \times 10^{-3}$	$7,4 \times 10^{-3}$	$7,4 \times 10^{-3}$	$8,7 \times 10^{-3}$	$6,8 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-3}$
	b	$1,8 \times 10^{-3}$	$7,9 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$5,1 \times 10^{-3}$		$6,9 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-3}$

Anexo A.7. Exemplos de comparação dos resultados obtidos aplicando circuitos elétricos sem e com o elemento Warburg

Tabela 16. Exemplos de comparação dos resultados obtidos aplicando circuitos elétricos sem e com o elemento Warburg.

Provete	Nº	Réplica	Dia	Circuito	$Q_{SG} (S \cdot s^n/cm^2)$	$Q_{OX} (S \cdot s^n/cm^2)$	$R_{OX} (\Omega \cdot cm^2)$	Erro
Z	1	a	7	B2	$3,36 \times 10^{-5}$	$3,27 \times 10^{-4}$	$9,74 \times 10^4$	$1,3 \times 10^{-3}$
				B3	$3,47 \times 10^{-5}$	$2,52 \times 10^{-4}$	$1,05 \times 10^5$	$4,7 \times 10^{-4}$
	2	d	7	B2	$2,85 \times 10^{-5}$	$1,68 \times 10^{-4}$	$5,64 \times 10^4$	$3,3 \times 10^{-3}$
				B3	$4,03 \times 10^{-5}$	$1,51 \times 10^{-4}$	$4,08 \times 10^4$	$2,3 \times 10^{-3}$
ZCe	1	b	21	B2	$3,42 \times 10^{-5}$	$8,46 \times 10^{-5}$	$1,60 \times 10^5$	$3,3 \times 10^{-3}$
				B3	$3,39 \times 10^{-5}$	$8,62 \times 10^{-5}$	$1,59 \times 10^5$	$5,0 \times 10^{-3}$



Anexo A.8. Exemplos de ajustes dos dados experimentais do ensaio de EIS

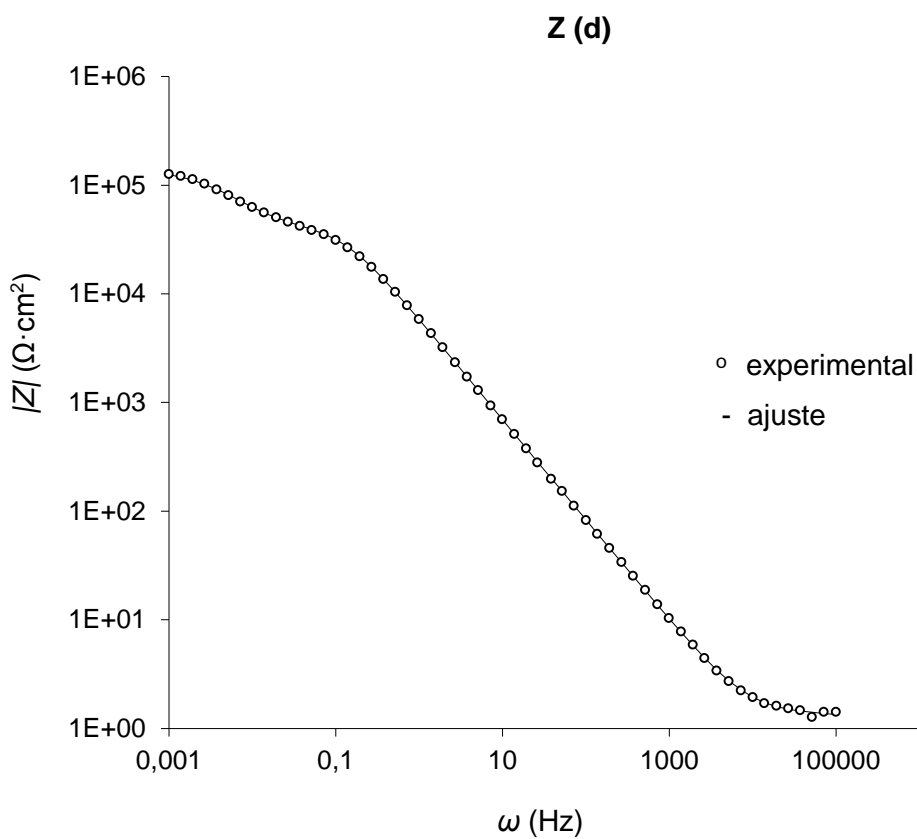
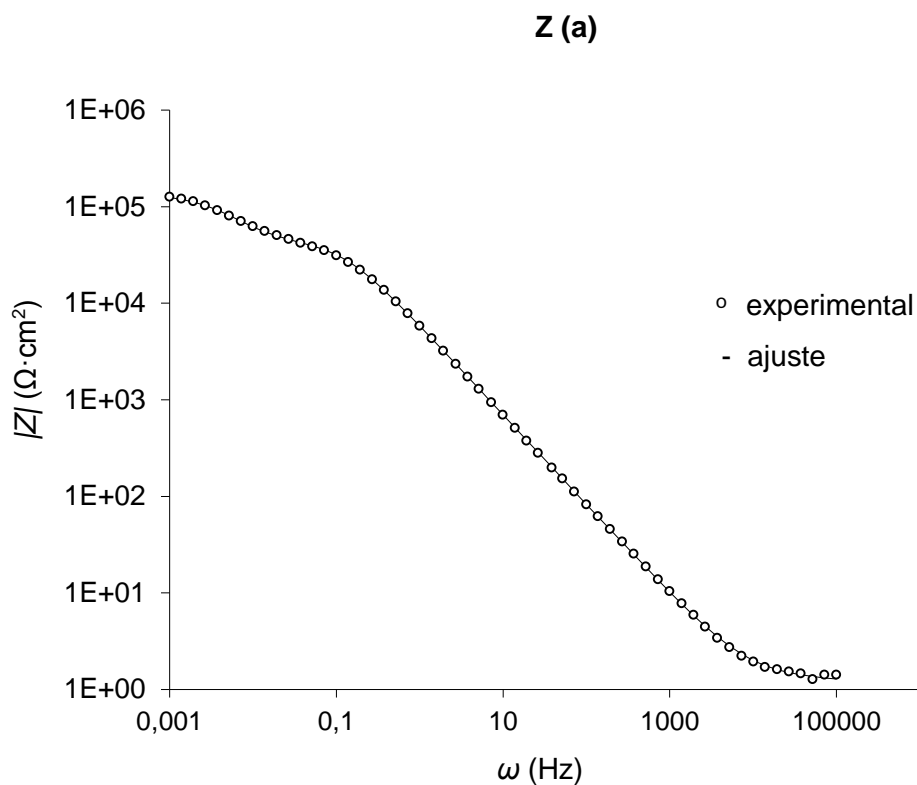


Figura 65. Diagramas de Bode ($|Z|$ vs ω) (dia 7) do revestimento Z, réplicas a e d.

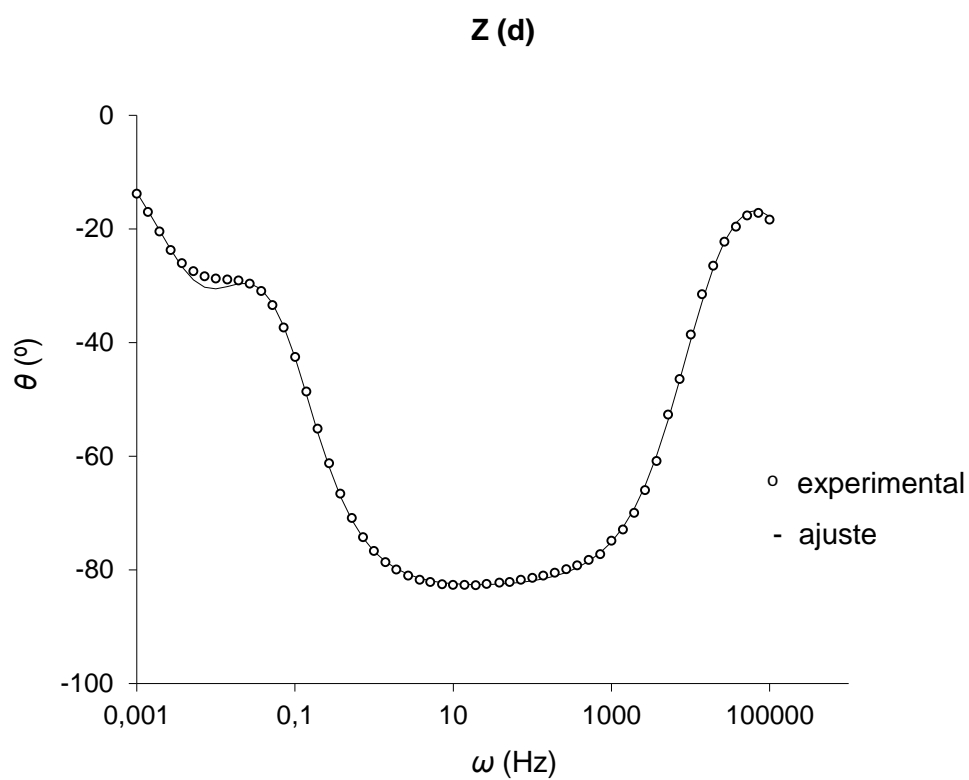
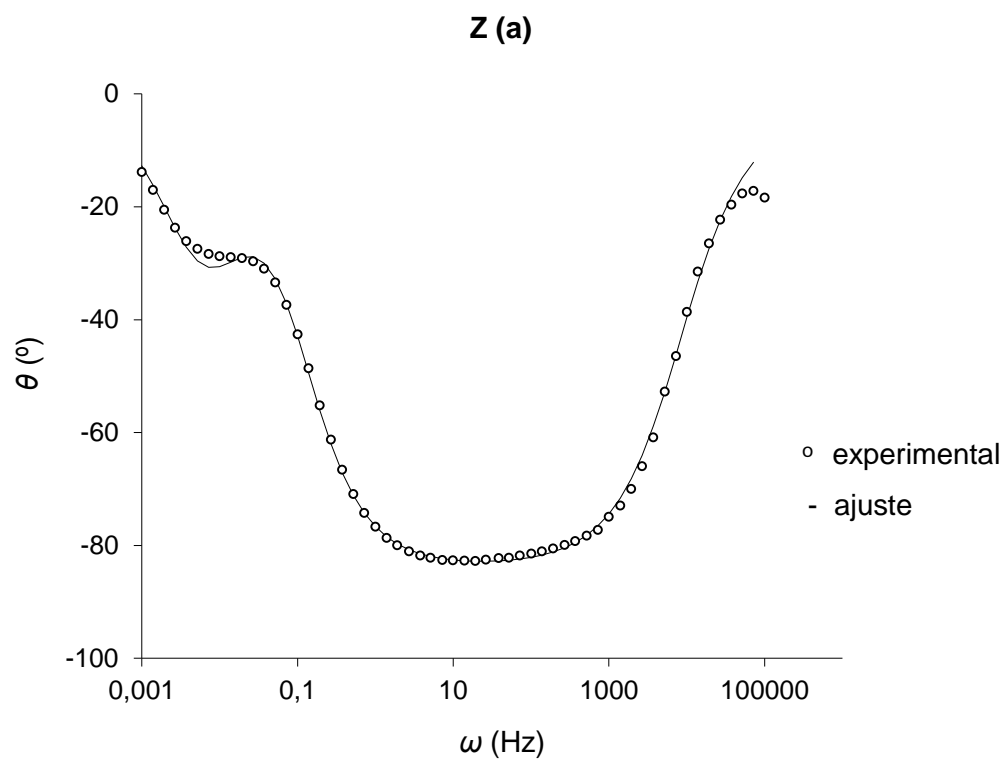


Figura 66. Diagramas de Bode (θ vs ω) (dia 7) para o revestimento Z, réplicas a e d.

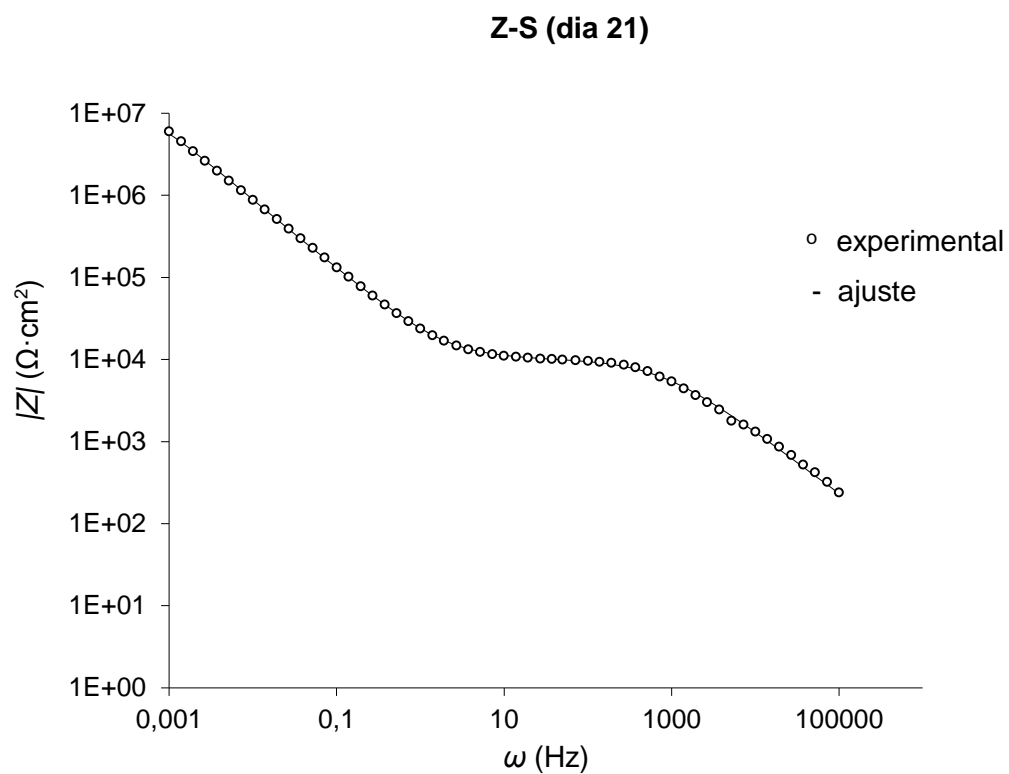
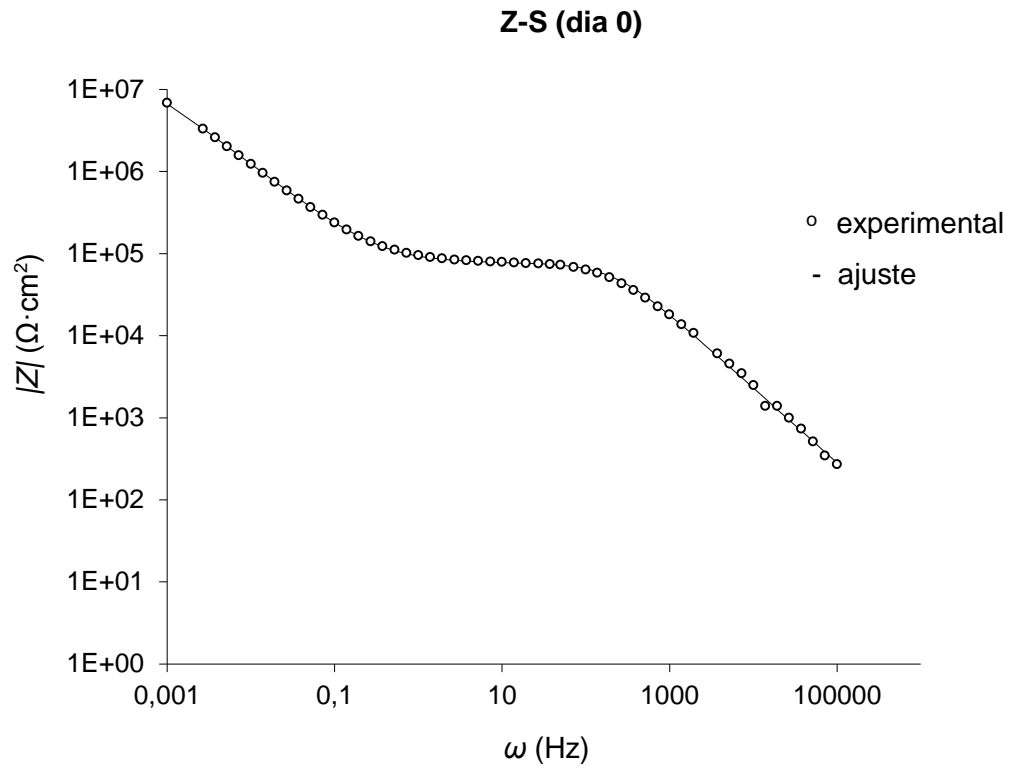


Figura 67. Diagramas de Bode ($|Z|$ vs ω) (dias 0 e 21) para o revestimento Z-S, réplica

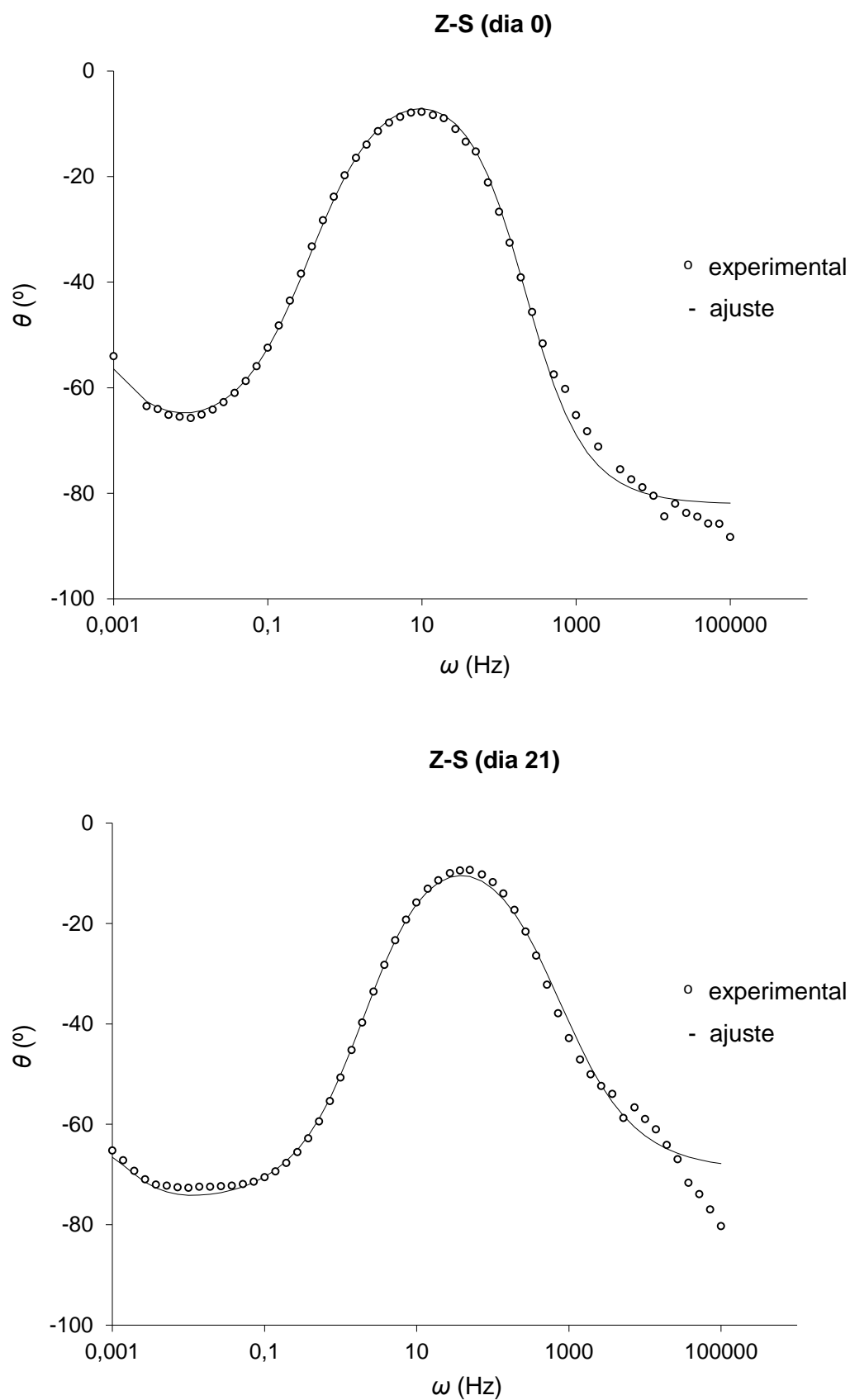


Figura 68. Diagramas de Bode (θ vs ω) (dias 0 e 21) para o revestimento Z-S, réplica c.

Anexo B. Parâmetros físico-químicos das soluções no ensaio de NSS**Tabela 17.** Registo dos parâmetros físico-químicos das soluções medidos no ensaio de NSS.

<i>Solução de Entrada</i>					<i>Solução de Recolha</i>			
Nº	C _(NaCl) (g/l)	pH*	T (°C)	ρ (g/ml)	Caudal (ml/h) [†]	pH [‡]	T (°C)	ρ (g/ml)
1	50	7,0	24,5	1,035	1,2	6,4	32,0	1,030
2	50	7,0	24,6	1,035	1,4	6,4	33,0	1,030
3	50	7,0	26,1	1,032	1,4	6,5	33,1	1,030
4	50	7,1	25,3	1,035	1,7	6,6	32,0	1,030
5	50	7,0	25,6	1,033	1,5	6,8	35,0	1,032
6	50	7,1	25,7	1,032	1,5	6,6	34,0	1,031
7	50	7,0	25,9	1,032	1,6	6,7	35,2	1,029
8	50	7,1	26,5	1,029	1,7	6,3	33,3	1,029
9	50	7,1	23,4	1,033	1,5	6,3	32,0	1,030
10	50	7,0	24,3	1,032	1,3	6,5	33,0	1,030
11	50	7,1	25,5	1,032	1,7	6,6	35,0	1,029
12	50	7,0	24,9	1,033	1,5	6,6	33,4	1,030
13	50	7,2	24,1	1,033	1,8	6,4	34,0	1,029
14	50	7,2	26,0	1,032	1,5	6,4	33,0	1,029
15	50	7,2	24,3	1,033	1,4	6,4	34,0	1,029
16	50	7,0	23,0	1,032	1,5	6,3	32,0	1,030
17	50	7,2	23,0	1,033	1,6	6,3	32,5	1,029
18	50	7,3	23,5	1,032	1,5	6,5	33,0	1,030
19	50	7,0	25,0	1,033	1,6	6,5	33,0	1,030

* pH de solução de entrada tem de ser entre 6,0 e 7,0 de acordo com a norma ISO 9227:2012

[†] o caudal foi fixado em $1,3 \pm 0,5$ ml/h para uma abertura de 70,8 cm² do funil de recolha, estimado de acordo com a norma ISO 9227:2012

[‡] pH de recolha tem de ser entre 6,5 e 7,2 de acordo com a norma ISO 9227:2012

Anexo C. Estimativa do custo do trabalho experimental**Tabela 18.** Estimativa do custo do trabalho experimental.

<i>Recursos materiais</i>	<i>Consumo</i>	<i>Custo (€)</i>
Provetes de liga de alumínio EN AW-6063 (Espan Color)	8 uni.	44,6
Lixas de SiC - 120, 220, 320, 1000 (Struers)	8 uni.	13,2
Pó de P3 Almeico 18C (Henkel)	25 g	(oferta)
TPOZ 70 % em propanol (Sigma-Aldrich)	75 ml	14,9
GPTMS 98 % (Sigma-Aldrich)	62,5 ml	21,6
Ácido nítrico 65 % (Sigma-Aldrich)	0,7 ml	0,02
Acetoacetato de etilo ≥ 98 % (Fluka)	75 ml	4,6
Iso-propanol anidro 99,5 % (Sigma-Aldrich)	62,5 ml	4,4
Nitrato de cério hexahidratado 99 % (Sigma-Aldrich)	2,4281 g	0,2
Nitrato de potássio (Riedel-de Haën)	50,6 g	5,9
Agar bacteriológico tipo europeu (Cultimed, Panreac)	15 g	2,9
Cloreto de sódio (Panreac)	14,6 g	0,3
Cloreto de sódio (caixa 50 kg, Merck)	57 kg	156,2
Hidróxido de sódio (Panreac)	58,5 g	0,9
Água destilada (ensaio NSS) ¹	1320 l	16,5
Energia elétrica (ensaio NSS) ²	"4,6 kW"	13,2
<i>Total</i>		<i>299,5 *</i>

* Valor exclui aparelhos e instrumentos de medição previamente já adquiridos.

1) São necessários 8 litros de água distribuída pela EPAL para obter 1 litro de água destilada pelo dispositivo de purificação (Purelab Option, ELGA). Na tabela seguinte está demonstrado o custo total de água consumida consultando o tarifário da EPAL para clientes não domésticos.^a

^a <http://www.epal.pt/epal/Modelo11.aspx?area=293&sub=347&src=Tarifario&menu=347>

Tabela 19. Estimativa do custo do consumo de água destilada para o ensaio de NSS com base no consumo de água distribuída pela EPAL.

Custo por litro	Número de bidões	Volume de bidão	Custo total
			(2 + 19 + 2) bidões
	arranque: 2		x 60 dm ³
1,4987 x 10 ⁻³ €	ensaio: 19	60 dm ³	x 8 dm ³
	limpeza: 2		x 1,4987 x 10 ⁻³ €
			16,5 €

- 2) Estimativa do custo do consumo energético da câmara de NSS durante os 56 dias de funcionamento (arranque, ensaio e limpeza).

Tabela 20. Especificações técnicas da câmara de NSS.

Tensão	Fase	Corrente máxima	Potência
			P = IV
220 - 240 V	monofásica	16 A	P = 230 x 16
			P = 3,68 kW

Sabendo que o fornecedor é a EDP, estimou-se o consumo energético da câmara de NSS consultando a tabela de simulação de preços da Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos (ERSE).^b

Tabela 21. Estimativa do custo do consumo energético da câmara de NSS com base na potência contratada tabelada pela ERSE.

Potência contratada	Custo diário (fase monofásica)	Duração total (funcionamento)	Custo total
4,6 kW	0,2359 €	56 dias	56 x 0,2359 = 13,2 €

^b http://www.erse.pt/pt/Simuladores/Documents/Pre%C3%A7osRef_BTN.pdf